Band 150 Februar 1957 Heft 2

UNIVERSITY OF HAWAII
LIBRARY
APR 15 '57

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT
EINSCHLIESSLICH DER MAKROMOLEKULAREN SUBSTANZEN

Organ für die Veröffentlichungen der Kolloid-Gesellschaft. Zur Zeit vereinigt mit den **Kolloid-Beiheften**

Herausgegeben von

F. HORST MÜLLER
MARBURG/LAHN

JOACHIM STAUFF
FRANKFURT/MAIN

Patentteil: **J. REITSTÖTTER,** München

INHALT

Originalarbeiten

Aus dem Institut für Kolloidchemie und Kolloidtechnologie der Loránd Eötvös Universität Budapest (Ungarn)

Buzágh, A. und Veronika Fraknóy, Über die rhythmische Bindung von $CaCO_3$-Niederschlägen in Hydrogelen I. Über die Diffusion der Kohlensäure in $Ca(OH)_2$-haltigen Gelatinegelen (mit 14 Abbildungen in 18 Einzeldarstellungen und 7 Tabellen) 97

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule Braunschweig

Spandau, Hans und Robert Kurz, Elektronenmikroskopische Untersuchungen der Struktur von Cellafiltern in verschiedenen Quellungsmitteln (mit 23 Abbildungen und 4 Tabellen) 109

From the University of Southern California School of Medicine Los Angeles, Calif. (USA)

Jameson, Eloise, Harry N. Barnet and Helios J. Hernandez, Relationship of Pedersen's X-Protein to the Protein Complex in undiluted Blood Serum (with 2 figures) 121

Aus dem Laboratoire de Biophysique, Université de Genève und dem Institut de Physiologie, Université de Fribourg (Schweiz)

Arber, W., E. Kellenberger und L. Laszt, Morphologie von Leberglykogen (mit 4 Abbildungen) 123

Aus dem Institut für Ernährungsforschung, Potsdam-Rehbrücke

Ulmann, M., Bestimmung der chemischen Natur der Hülle eines gequollenen Stärkekornes (mit 3 Abbildungen und 3 Tabellen) 128

Aus dem waschwissenschaftlichen Laboratorium der Firma Henkel und Cie GmbH, Düsseldorf

Strauss, Wennemar, Über die Adsorption und Desorption von Ruß an Baumwolle in wäßrigem Milieu. I. Die Bestimmung der Rußoberflächenkonzentration an Baumwolle (mit 2 Abbildungen) 134

Jebsen-Marwedel, H. (Gelsenkirchen-Aachen), Einseitige Vereinnahmung von Aufbausubstanz, Wachstum und Teilung bei dynaktiven Flüssigkeitspartnern durch Abbau von Oberflächenenergie (mit 2 Abbildungen) 137

Aus dem Ospedale Maggiore in Triest (Italien)

Koch, Carlo, Mikroskopische Beobachtungen an antiken Gläsern (mit 19 Abbildungen) 140

Fortsetzung siehe 2. Umschlagseite

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

Mit 75 Abbildungen in 97 Einzeldarstellungen und 19 Tabellen **Postverlagsort: Darmstadt**

From the Chemistry Department Lucknow University Lucknow (India)

Mukerjee, L. N. and S. N. Srivastava, Finely Divided Solids as Emulsifiers Part III Emulsions Stabilised by Miscellaneous Solids (with 1 figure and 2 tables) 144

From the Chemistry Department Lucknow, University Lucknow (India)

Mukerjee, L. N. and S. N. Srivastava, Bordeaux Mixture and related compounds as Emulsifiers (with 2 tables) 148

From the Department of Chemistry, Lucknow University, Lucknow (India)

Bose, A. N. and K. N. Mehrotra, A study of the surface-tension of the systems: Water-0.2 N sodium salts of the fatty acids-Butanol-1 in presence of free acids and free sodium hydroxide (with 2 tables) 151

Aus dem Textilchemischen Laboratorium der Firma Chemische Fabrik Stockhausen & Cie., Krefeld

Rösch, M., Ein Versuch zu einer valenztheoretischen Begründung des feinstrukturellen Verhaltens von Polyglykoläthern (mit 2 Abbildungen) 153

Wissenschaftliche Kurzberichte

Aus dem Laboratorium für Hochpolymere der Universität Marburg/Lahn

Müller, F. H. und Ad. Engelter, Periodische Erscheinungen bei Kaltverstreckung (mit 3 Abbildungen) 156

Tagungsberichte

Sippel, A. (Freiburg i. Br.), Bericht über das Symposium Greffe et Réticulation des Matières Plastiques et Caoutchoucs im Rahmen des Rassemblement Européen des Arts Chimiques 1956 bzw. der Journées Techniques de Paris (26. und 27. November 1956) 157

Buchbesprechungen 158

Zur Besprechung eingegangene Bücher . . 160

Referate 161

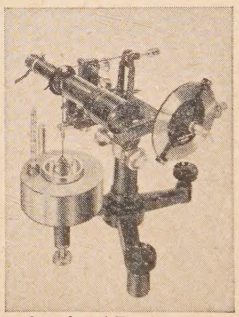
Gesucht werden:

Kolloid-Zeitschrift
Bände 16, 79, 81, 82, 86, 89–95, 99, 100, 109,
135 (evtl. nur Heft 1),
140 (evtl. nur Heft 2–3)

Kolloid-Beihefte
Bände 7, 51–54

Angebote erbeten an:

Verlag Dr. Dietrich Steinkopff
Darmstadt · Holzhofallee 35



Interfacial-Tensiometer nach Lecomte du Noüy

KRÜSS

Mikro-Photometer
Monochromatoren
Spektrographen
Spektroskope
Kolorimeter
Tensiometer
Photometer

A. KRÜSS
HAMBURG 39a

Einbanddecken

für **Kolloid-Zeitschrift**
in Ganzleinen mit Präge für die Bände 148 und 149 (jeweils 2 Bände für einen Einband)

sind lieferbar

Preis DM 3,50
zuzüglich Portospesen

Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff
Darmstadt · Holzhofallee 35

HELLMA
G · M · B · H ·
Glastechnische Werkstätten
MÜLLHEIM (BADEN)

Spezialität **Küvetten** jeder Art, säurebeständig verschmolzen, in höchster Präzision, aus Glas, Spezialgläser und Quarzglas, für Photo- und Spektrophotometrie, sowie verwandte Gebiete

KOLLOID-ZEITSCHRIFT

zur Zeit vereinigt mit den **Kolloid-Beiheften**

Band 150 | Februar 1957 | Heft 2

Aus dem Institut für Kolloidchemie und Kolloidtechnologie der Loránd Eötvös Universität Budapest (Ungarn)

Über die rhythmische Bildung von $CaCO_3$-Niederschlägen in Hydrogelen

I. Über die Diffusion der Kohlensäure in $Ca(OH)_2$-haltigen Gelatinegelen

Von A. Buzágh und Veronika Fraknóy

Mit 14 Abbildungen in 18 Einzeldarstellungen und 7 Tabellen

(Eingegangen am 30. April 1956)

1. Einleitung

Obwohl über die Bildung von schwerlöslichen Niederschlägen und damit im Zusammenhang über das Liesegangsche Phänomen eine sehr reiche Literatur vorliegt, läßt sich doch nicht behaupten, daß eine restlose und befriedigende Lösung der diesem Problemkreis angehörenden Fragen gefunden wurde. Der Grund dafür ist zweifellos in der großen Mannigfaltigkeit der Faktoren zu suchen, die bei der Entstehung der Niederschläge in „nicht flüssigen" Medien, also vor allem in Lyogelen, eine entscheidende Rolle spielen. Es sind jedenfalls in reichlicher Anzahl solche Arbeiten vorhanden, in denen die wichtigsten Faktoren, wie die Konzentration der aufeinander wirkenden Komponenten, die Art und Konzentration des Mediums, die Adsorption, die Diffusionsgeschwindigkeit, die Löslichkeit des Reaktionsproduktes u. a., möglichst einzeln berücksichtigt worden sind, um die Gesetzmäßigkeiten der rhythmischen Fällung teils empirisch, teils deduktiv feststellen zu können. Als das wichtigste Ergebnis dieser Forschungen haben sich drei Hauptgesetze, namentlich das Diffusionsgesetz für das Vorschreiten der Niederschlagsbildung, das Diffusionsgesetz für das Eindringen der äußeren Komponente und das Abstandsgesetz der nacheinander folgenden Ringe, wenigstens in erster Annäherung für gültig erwiesen.

Das erste Gesetz von Morse und Pierce (1) besagt, daß das Vorschreiten der Entstehung eines Niederschlages infolge der Diffusion der reagierenden Stoffe entsprechend der Fickschen Diffusionsgleichung

$$\frac{y}{\sqrt{t}} = K$$

erfolgt, wenn y den jeweiligen Abstand der Fällung vom Nullpunkt, t die diesem Abstand angehörige Entstehungszeit des Niederschlages und K eine Konstante bedeuten.

Nach dem zweiten Hauptgesetz von K. Jablczynski (2) ist das Ficksche Diffusionsgesetz auch für das Vordringen der eindiffundierenden Außenelektrolyten gültig, d. h., daß

$$\frac{y}{\sqrt{t}} = \bar{K}$$

gleichfalls konstant ist.

Das Abstandsgesetz von Schleussner (3) besagt, daß bei rhythmischer Fällung der Quotient

$$\frac{y_n}{y_{n-1}} = q$$

konstant ist, worin y_n und y_{n-1} die Abstände zweier aufeinanderfolgenden Ringe vom Nullpunkt bedeuten.

Aus diesen Grundgesetzen ließen sich noch weitere Gesetzmäßigkeiten ableiten, die innerhalb eines gewissen Gültigkeitsbereiches den Ablauf der rhythmischen Niederschlagsbildung beschreiben. So hat Jablczynski (4) durch mathematisches Umformen der Fickschen Gleichungen und durch Einführungen von $f = \bar{y} - y$ für gleiche t gezeigt, daß auch für f die Ficksche Gleichung

$$\frac{f}{\sqrt{t}} = \bar{K} - K = K'$$

anwendbar ist. Ferner haben sich auch die Verhältnisse:

$$\frac{\bar{y}}{y} = \frac{K}{K} \quad \text{und} \quad \frac{f}{y} = \frac{K'}{K}$$

als konstant erwiesen.

Es ließ sich aus den drei Grundgesetzen auch die zuerst von Michaleff, Nikiforoff und Schemjakin (5) erkannte Gesetzmäßigkeit ableiten, nämlich, daß das Produkt aus der Geschwindigkeit des Vorschreitens der Niederschlagsbildung (v) und der mittleren Entfernung zwischen zwei angrenzenden Ringen Δ

$$v \cdot \Delta = \text{konst.}$$

eine Konstante und nach G. Ammon und R. Ammon (6) von den Konzentrationsbedingungen unabhängige Größe ist.

G. Ammon und R. Ammon haben ferner am $MgCl_2$-NH_4OH-System gezeigt, daß sich auf Grund der Beziehung $\frac{\bar{K}}{K} = \text{konst.}$ zwischen $\bar{K}$ und q folgende Beziehung ableiten läßt:

$$\bar{K}^2 = b \cdot \frac{q}{q-1},$$

in der b eine für ein gegebenes System charakteristische Konstante darstellt. Mit dieser Gleichung lassen sich die Ringstellungen aus den $\bar{K}$-Werten berechnen.

Die geschilderten mathematischen Formulierungen, obwohl sie lediglich auf empirischen Grundlagen abgeleitet wurden, sind insofern von Bedeutung, als sie

ein zahlenmäßiges Vergleichen der verschiedenen Systeme und gewissermaßen eine Beurteilung der Auswirkung der einzelnen maßgebenden Faktoren unter Konstanthalten der übrigen ermöglichen. Nun stößt aber die Befriedigung der Anforderung, die maßgebenden Faktoren auf ihre Auswirkung einzeln, voneinander unabhängig zu untersuchen, auf bedeutsame experimentelle Schwierigkeiten. Bei den Typen der Systeme, die zu den einschlägigen Untersuchungen bisher angewandt wurden, lassen sich gewisse Unsicherheiten überhaupt nicht ausschalten, und infolgedessen läßt sich das Prinzip, die Gesetzmäßigkeiten auf Grund des Variierens der einzelnen Komponenten zu suchen, nur in erster Annäherung befriedigen. Zu den zahllosen Untersuchungen wurden bisher solche Systeme angewandt, bei denen infolge der Wechselwirkung der miteinander reagierenden Verbindungen ein in der Gelflüssigkeit (im allgemeinen im Wasser) lösliches „Nebenprodukt" entsteht (z. B. bei Silberchromatniederschlägen Kaliumnitrat), das bei der Beurteilung des Ablaufes der Niederschlagsbildung, insbesondere bei den irreversiblen Vorgängen, keineswegs für indifferent angesehen werden darf. Wo. Ostwald (7) hat sogar sehr plausibel darauf hingewiesen, daß die hemmende Wirkung des Nebenproduktes als eine unerläßliche Bedingung der periodischen Niederschlagsbildung anzusehen ist. Das Nebenprodukt kann ja je nach seiner Art und Konzentration nicht nur die Überschreitung der Sättigung (bezüglich des niederschlagsbildenden Produktes), sondern auch die eventuelle Wechselwirkung (Adsorption und chemische Wirkung) zwischen der Gelsubstanz und den Reaktionskomponenten und nicht zuletzt die Gelstruktur wesentlich beeinflussen.

Es scheint also von besonderem Interesse, zur systematischen Untersuchung der in Gelen verlaufenden, mit Niederschlagsbildung verknüpften Reaktionen solche Systeme anzuwenden, bei denen das „Nebenprodukt" der Reaktion eine indifferente Verbindung, in wässerigen Systemen z. B. das Wasser, ist. Eine solche Reaktion ist z. B. die Erdalkalikarbonatbildung aus Erdalkalihydroxyd und Kohlensäure. Das System: [$Ca(OH)_2$ im Gel (Gelphase) + CO_2 (Gasphase)] ist zu solchen Untersuchungen um so mehr vorteilhaft, weil die Konzentration der äußeren, eindiffundierenden Komponente sehr leicht konstant gehalten werden kann. Beachtenswert ist ein derartiges System auch deshalb, weil die Liesegangsche Erscheinung bei Systemen mit Gaskomponenten unseres Wissens bisher nicht untersucht worden ist, obwohl die Vorgänge in derartigen Systemen nicht nur kolloid-wissenschaftliche, sondern auch praktische – technische und biologische – Bedeutung haben.

In der vorliegenden Arbeit soll die Kinetik und Morphologie der $CaCO_3$-Bildung im Gelatinegel durch Einwirkung von eindiffundierendem CO_2 auf das in dem Gel gelöste $Ca(OH)_2$ untersucht werden. Es ist dabei eine Schwerpunktfrage dieser Arbeit die mögliche Feststellung der Beziehungen, die zwischen den chemischen und physikalischen Eigenschaften des Gelatine-$Ca(OH)_2$-Systems und dem Mechanismus und Charakter der Niederschlagsbildung bestehen.

2. Untersuchungsmethodik

Die Versuche wurden in kalibrierten Reagenzgläsern von 1 cm Durchmesser und etwa von 15 cm Länge ausgeführt, deren mm-Skala eine gute Ablesung der vordringenden Kohlensäure und der Niederschlagsstellungen ermöglichte. In die Reagenzgläser reichen – wie dies Abb. 1 zeigt – etwa bis zur $^1/_3$ Tiefe mit Glaspfropfen versehene Einleitungsrohre hinein. Durch diese Einleitungsrohre wird das CO_2-Gas über die Gelsäure eingeleitet. Die Ausströmung des Gases erfolgt durch ein kleines Loch unter dem Glaspfropfen.

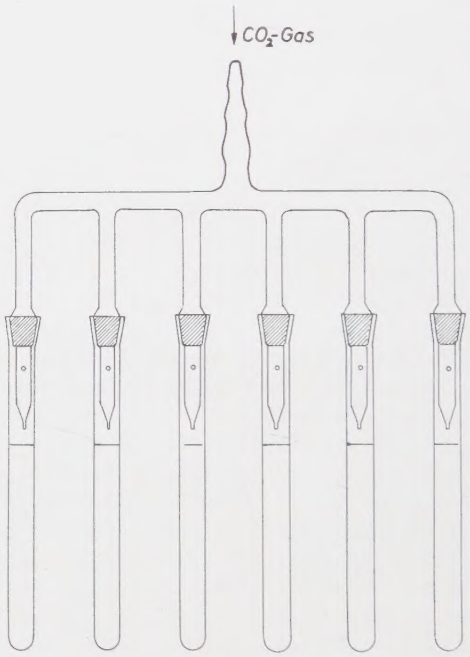


Abb. 1. Versuchsapparatur

Um gleichzeitig mehrere Proben untersuchen zu können, wurden nebeneinander mehrere Reagenzgläser parallel geschaltet. Die Versuche wurden stets im Thermostat bei 20° C ausgeführt.

Es kam eine nach der Methode von Holmes (8) gereinigte elektrolytfreie Photogelatine und CaO pro Analyse zur Verwendung. Die Kohlensäure wurde aus Marmor mit Salzsäure entwickelt und vor dem Einleiten in die Reagenzgläser sorgfältig gewaschen.

Es wurden abgewogene Mengen der trockenen Gelatine unmittelbar in den Reagenzgläsern mit 6 ml $Ca(OH)_2$-Lösung bestimmter Konzentration übergossen, und nach einstündiger Quellung bei Zimmertemperatur wurden die Reagenzgläser, um die Gelatine aufzulösen, auf eine Stunde in ein 60–70° C heißes Wasserbad gestellt. Um das Vorschreiten der Kohlensäure erkennen zu können, wurden den Gelatinelösungen vor dem Erstarren 5 Tropfen Phenolphthaleinlösung (0,1 g in 100 ml 60%igen Alkohol) als Indikator zugesetzt. Nunmehr wurden die Gelatinelösungen in den luftdicht abgeschlossenen Reagenzgläsern im Thermostat bei 20° C erstarren gelassen.

Bei der Ausführung der Messungen wurde das CO_2-Gas ständig und mit konstanter Geschwindigkeit über die Gelsäule strömen gelassen. Nach dem Einschalten des Gasstromes, also nach dem Nullpunkt der Zeitrechnung, ließ sich das Eindringen der Kohlensäure an der Entfärbung der Gelsäule und an der Niederschlagsbildung erkennen. Der am Anfang an der Oberfläche entstandene Niederschlag erweiterte sich entweder kontinuierlich oder unter Schichtenbildung, d. h. rhythmisch nach unten.

Die Ablesungen erstreckten sich auf die Abmessung der zeitlichen Zunahme der entfärbten Gelschicht und des Abstandes der Stirnfläche des Niederschlages von dem tiefsten Punkt des Meniskus. Im Falle der rhythmischen Fällung wurde außerdem die zeitliche Zunahme der Anzahl der entstandenen Schichten (die Geschwindigkeit der Ringbildung), dann der Abstand zwischen den benachbarten Ringen und die Dicke der Ringe gemessen. Die Meßergebnisse werden in cm bzw. in Minuten angegeben.

3. Versuchsergebnisse

a) Es läßt sich unmittelbar durch visuelle Beobachtungen feststellen, daß die Fällung des Kalziumkarbonats in Abhängigkeit von der $Ca(OH)_2$-Konzentration entweder kontinuierlich, also unter kompakter Niederschlagsbildung, oder rhythmisch erfolgt. Die rhythmische Fällung tritt in einem mittleren Gebiete der $Ca(OH)_2$-Konzentration, etwa zwischen 0,006 und 0,012 Mol/L Konzentration auf. Außerhalb dieses Konzentrationsgebietes tritt keine rhythmische Fällung ein, das $CaCO_3$ scheidet sich kontinuierlich in kompakter Form aus. In der Mitte dieses optimalen Konzentrationsgebietes entstehen $CaCO_3$-Ringe mit scharfer Begrenzung. Unterhalb dieser optimalen Konzentration werden die Ringe mit abnehmender $Ca(OH)_2$-Konzentration immer breiter und diffuser, um schließlich vollkommen zu verschwimmen und zu verschwinden. Bei ganz geringen $Ca(OH)_2$-Konzentrationen scheidet sich kein Niederschlag ab. Oberhalb der optimalen Konzentration nimmt mit zunehmender $Ca(OH)_2$-Konzentration die Ringbildung zu, die Ringe werden immer schmaler, um sich schließlich zu einem kontinuierlichen Niederschlag zu verschmelzen. Die in der Tab. 1 dargestellten Beobachtungsergebnisse zeigen, um was es sich hier handelt.

Die Niederschlagsbildung eilt der vollkommenen Neutralisation stets voraus, immerhin erkenntlich aus der Entfärbung der Gelsäule, aber weitgehend gleich weit bei gleichen Konzentrationsverhältnissen.

Die mikroskopische Untersuchung der Ringe und der „klaren" Zonen („Hohlzonen") zwischen den benachbarten Ringen hat gezeigt, daß, während die Niederschlagsringe aus ziemlich dichten Kristallaggregaten bestehen, in den „Hohlzonen" nur einzelne, zerstreute Kriställchen zu beobachten sind. Die Kriställchen sind innerhalb der Ringe stets größer als in den Hohlzonen. Es läßt sich auch bei den schärfsten Ringen beobachten, daß die Kriställchen an den Flächen der Ringe in der Richtung der „Hohlzonen" diffus verteilt sind. In diesem Sinne besteht also etwa ein kontinuierlicher Übergang zwischen den Ringen und den „Hohlzonen".

Tabelle 1

Der Einfluß der $Ca(OH)_2$-Konzentration auf die Formart der $CaCO_3$-Niederschläge

$Ca(OH)_2$-Konz. in Mol/L	Bemerkungen
0,005	Keine Niederschlagsbildung
0,00625	Zusammenhängender Niederschlag
0,0075	Diffuse, aber doch sichtbare Niederschlagsringe
0,00875	Scharfe, rhythmische Ausscheidung; die ersten Ringe erscheinen schon nach einem halben Tag
0,010	Dünne, aber noch gut sichtbare Ringe
0,0125	Zusammenhängender Niederschlag

Es läßt sich ferner beobachten, daß der anfangs gebildete Niederschlag nach bestimmter Zeit von oben nach unten allmählich verschwindet; es tritt also allmählich die lösende Wirkung der Kohlensäure unter $Ca(HCO_3)_2$-Bildung auf.

b) Die Geschwindigkeit des Vordringens des Niederschlages bzw. die des Vorschreitens der Entfärbung wurde in Abhängigkeit von der $Ca(OH)_2$- und Gelatinekonzentration gemessen. Es wurden also die Zeitkurven $y = f(t)$ und $\overline{y} = f(t)$ festgestellt, wo y den Abstand der Stirnfläche des Niederschlages von dem Meniskus, $\overline{y}$ die Höhe der entfärbten Gelsäule in Zentimeter und t die zu diesen y-

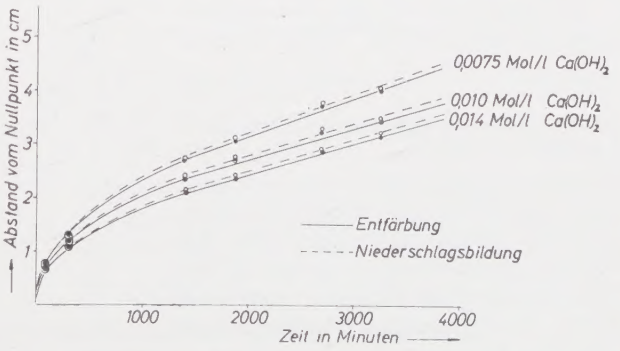


Abb. 2. Die Zeitkurven des Vordringens des Niederschlages und des Vorschreitens der Entfärbung in Abhängigkeit von der $Ca(OH)_2$-Konzentration

und $\bar{y}$-Werten gehörige Zeit in Minuten bedeuten. Die Messungsergebnisse sind in der Tab. 2 und 3 zusammengestellt. Es ergab sich, daß sowohl die y, t-, wie die $\bar{y}$, t-Kurven, unabhängig davon, ob die Niederschlagsbildung einen kontinuierlichen oder rhythmischen Charakter hat, und unabhängig von den zwei erwähnten Variablen, einen parabelartigen Verlauf zeigen (vgl. Abb. 2).

von G. Ammon und R. Ammon (10) bei den rhythmischen Fällungen von $Mg(OH)_2$ festgestellt. Es besteht allerdings zwischen unseren und den von G. Ammon und R. Ammon gefundenen Verhältnissen insofern ein Unterschied, als bei G. Ammon und R. Ammon die K-Werte mit der Zeit statt einer Abnahme eine bedeutsame Zunahme zeigen.

Abgesehen von der zuletzt erwähnten Abhängigkeit sind die K-Werte um so kleiner, je größer die $Ca(OH)_2$-Konzentration und der Gelatinegehalt des Gels ist. Es läßt sich dabei

Tabelle 2

Der zeitliche Verlauf des Vordringens des $CaCO_3$-Niederschlages in 5 proz. Gelatinegel bei verschiedenen $Ca(OH)_2$-Konzentrationen. c = $Ca(OH)_2$-Konzentration in Mol/L

Zeit in Minuten	$c = 0{,}005$		$c = 0{,}0063$		$c = 0{,}0075$		$c = 0{,}0088$		$c = 0{,}010$		$c = 0{,}0125$	
t	y (cm)	$K \cdot 10^2$	y (cm)	$K \cdot 10^2$	y (cm)	$K \cdot 10^2$	y (cm)	$K \cdot 10^2$	y (cm)	$K \cdot 10^2$	y (cm)	$K \cdot 10^2$
25	—	—	0,40	8,00	0,39	7,80	0,39	7,80	0,35	7,00	0,33	6,60
100	0,89	8,90	0,76	7,60	0,76	7,60	0,76	7,60	0,69	6,90	0,61	6,10
405	1,59	7,90	1,47	7,30	1,46	7,26	1,41	7,01	1,31	6,51	1,19	5,91
1360	2,80	7,59	2,62	7,10	2,54	6,89	2,49	6,75	2,31	6,26	2,14	5,80
1855	3,22	7,48	3,10	7,21	2,98	6,93	2,89	6,71	—	—	2,50	5,81
2735	3,92	7,48	3,77	7,21	3,57	6,83	3,40	6,50	3,17	6,06	3,08	5,89
3225	—	—	—	—	3,93	6,92	3,73	6,57	3,46	6,10	—	—
4255	4,90	7,51	4,67	7,17	4,43	6,79	4,23	6,49	3,96	6,07	3,81	5,81

Tabelle 3

Der zeitliche Verlauf des Vordringens des $CaCO_3$-Niederschlages in Gelen von verschiedenem Gelatinegehalt bei 0,0125 Mol/L $Ca(OH)_2$-Konzentration. C = Gelatinegehalt des Gels in g/100 ccm

Zeit in Minuten	$C = 5$		$C = 7{,}5$		$C = 10$	
t	y	$K \cdot 10^2$	y	$K \cdot 10^2$	y	$K \cdot 10^2$
100	0,61	6,10	0,60	6,00	0,61	6,10
450	1,25	5,90	1,22	5,75	1,19	5,61
1500	2,32	6,00	2,25	5,80	2,16	5,58
1850	2,50	5,81	2,44	5,67	2,39	5,58
2750	3,10	5,91	2,98	5,68	2,93	5,59
3030	3,20	5,81	3,16	5,74	3,09	5,61
3750	3,58	5,85	3,51	5,73	3,42	5,59

feststellen, daß bei entsprechend großem Gelatinegehalt kein Niederschlag entsteht. Der Grenzwert des Gelatinegehaltes, oberhalb dessen schon keine Niederschlagsbildung zu beobachten ist, hängt von der $Ca(OH)_2$-Konzentration ab. Es ist somit das Mengenverhältnis: $Ca(OH)_2$: Gelatine für die Niederschlagsbildung ein ausschlaggebender Faktor. Es spricht bereits diese Tatsache dafür, daß die Gelatine mit $Ca(OH)_2$ eine „Verbindung" eingeht, die sich mit Kohlensäure unter Bildung von $CaCO_3$-Niederschlag nur bei bestimmten Konzentrationsverhältnissen zersetzen läßt.

Es ist aus der Abb. 2 zugleich zu ersehen, daß die y, t- und $\bar{y}$, t-Kurven bei größeren t-Werten nebeneinander parallel verlaufen.

Nunmehr wurde die Anwendbarkeit der Fickschen Diffusionsgleichung $K = \frac{y}{\sqrt{t}}$ auf unser System geprüft. Wie die diesbezüglichen Zahlenwerte in den Tab. 2 und 3 und die Kurven in den Abb. 3 und 4 zeigen, sind die Werte K nicht konstant, sondern Funktionen der Zeit. Am Anfang der Diffusion nimmt K mit fortschreitender Zeit ab, um nach etwa 1500 Minuten weitgehend konstant zu werden.

Die Abhängigkeit der K-Werte von der Zeit wurde bereits von F. Köhler (9) bei der Bildung von $Ag_2Cr_2O_7$-Niederschlägen und

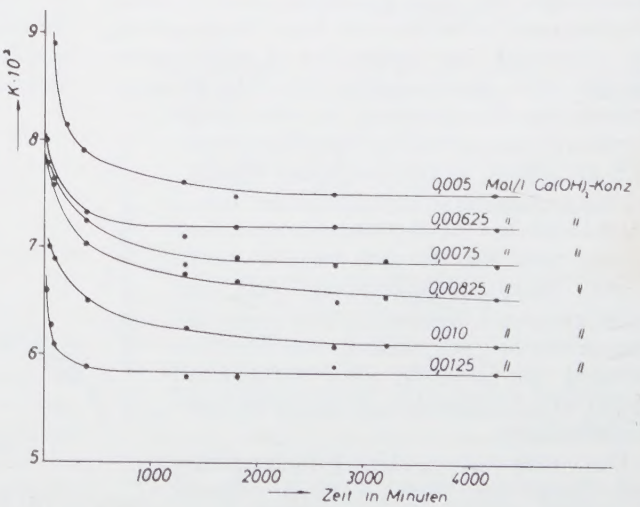


Abb. 3. Die Abhängigkeit der „Diffusionskonstanten" von der Zeit bei verschiedenen $Ca(OH)_2$-Konzentrationen im 5%igen Gelatinegel

Trägt man in einem Koordinatensystem die Mittelwerte aus den K für $t > 1500$ Minuten gegenüber den $Ca(OH)_2$-, bzw. Gelatinekonzentrationen auf, so erhält man, wie dies die Abb. 5 und 6 zeigen, je eine Lineare.

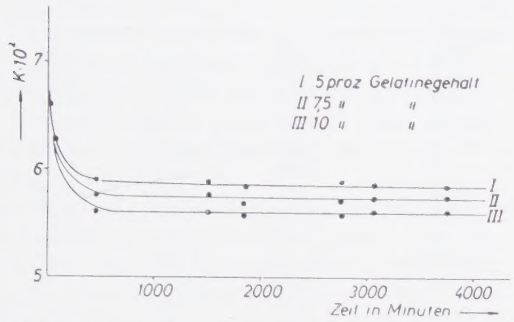


Abb. 4. Die Abhängigkeit der „Diffusionskonstante" von der Zeit bei verschiedenem Gelatinegehalt des Gels und bei 0,0125 molarer $Ca(OH)_2$-Konzentration

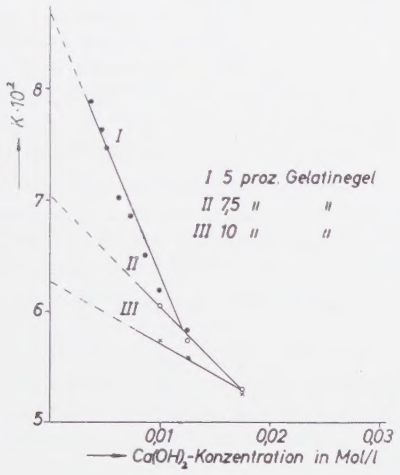


Abb. 5. Die Abhängigkeit der K-Werte für $t > 1500$ Minuten von der $Ca(OH)_2$-Konzentration bei verschiedenem Gelatinegehalt des Gels

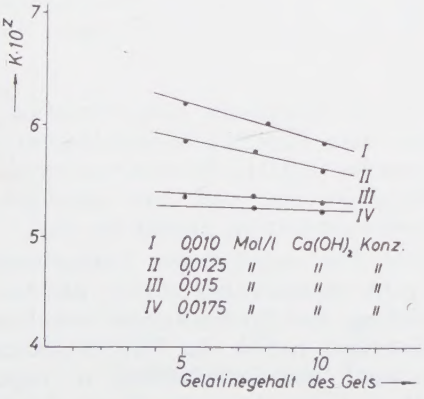


Abb. 6. Die Abhängigkeit der K-Werte für $t > 1500$ Minuten von dem Gelatinegehalt des Gels bei verschiedenen $Ca(OH)_2$-Konzentrationen

Es ist im Zusammenhang mit den letzteren funktionellen Beziehungen auf die beachtenswerte Tatsache hinzuweisen, daß das Konzentrationsgebiet der Ringbildung in diesen Beziehungen in keiner Form, in keinem Wendepunkt zum Ausdruck gelangt. Dies dürfte als ein Hinweis darauf anzusehen sein, daß die Ursache der rhythmischen Fällung nicht nur in den Diffusionsverhältnissen, sondern auch in anderen Eigentümlichkeiten des Systems zu suchen ist.

c) Im weiteren haben wir untersucht, in welchem Sinne und in wie großem Maße die $Ca(OH)_2$- und die Gelatinekonzentration die Ringbildungsgeschwindigkeit (die Zahl der innerhalb der Zeiteinheit entstehenden Ringe) dann den Abstand zwischen den benachbarten Ringen und die Dicke der einzelnen Ringe beeinflußt.

Über den Einfluß der $Ca(OH)_2$-Konzentration und des Gelatinegehaltes auf die Geschwindigkeit der Ringbildung erteilen die Zahlenwerte in den Tab. 4 und 5 eine nähere Auskunft. Wie zu ersehen ist, nimmt die Geschwindigkeit der Ringbildung sowohl mit zunehmender $Ca(OH)_2$- wie mit zunehmender Gelatinekonzentration zu.

Tabelle 4
Der Einfluß der $Ca(OH)_2$-Konzentration auf die Geschwindigkeit der Ringbildung
c = $Ca(OH)_2$-Konzentration in Mol/L

Zeit	Die Zahl der entstandenen Ringe		
	$c = 0{,}0075$	$c = 0{,}009$	$c = 0{,}010$
1 Tag	6	7	8
2 Tage	9	11	13
3 Tage	11	13	15
4 Tage	12	15	17
7 Tage	15	18	20

Tabelle 5
Der Einfluß der Gelatinekonzentration des Gels auf die Geschwindigkeit der Ringbildung
C = Gelatinegehalt des Gels in g / 100 ccm

Zeit	Die Zahl der entstandenen Ringe		
	$C = 5$	$C = 6$	$C = 8$
1 Tag	7	7	Ringbildung undeutlich
2 Tage	9	9	—
3 Tage	11	11	—
4 Tage	12	12	—
7 Tage	15	14	Ungefähr 6 Ringe

Die Gültigkeit der Abstandsregel konnten wir auch bei unseren Systemen bestätigen. Wie aus den Tab. 6 und 7 zu ersehen ist, sind die Werte des Quotienten $q = \frac{y_n}{y_{n-1}}$ zweier aufeinanderfolgenden Schichtungen bei einem gegebenen System (bei gegebenem Gelatinegehalt und bei gegebener $Ca(OH)_2$-Konzentration) konstant.

Tabelle 6

Die $q = \frac{y_n}{y_{n-1}}$-Werte bei verschiedenen $Ca(OH)_2$-Konzentrationen. c = $Ca(OH)_2$-Konzentration in Mol/L

c = 0,0075			c = 0,009			c = 0,010		
y (cm)	q	Dicke der Ringe (cm)	y (cm)	q	Dicke der Ringe (cm)	y (cm)	q	Dicke der Ringe (cm)
1,68	—	0,04	1,67	—	0,05	1,47	—	0,07
1,72	1,024	0,16	1,73	1,036	0,07	1,59	1,081	0,08
1,88	1,093	0,15	1,87	1,081	0,07	1,71	1,075	0,08
2,03	1,080	0,10	2,03	1,085	0,08	1,82	1,064	0,09
2,25	1,108	0,13	2,31	1,138	0,13	1,95	1,071	0,09
2,49	1,107	0,13	2,49	1,078	0,10	2,09	1,072	0,08
2,74	1,100	0,12	2,69	1,080	0,10	2,21	1,057	0,08
3,04	1,109	0,18	2,92	1,085	0,17	2,39	1,081	0,08
3,37	1,108	0,18	3,16	1,082	0,16	2,57	1,071	0,08
3,77	1,119	0,20	3,45	1,092	0,15	2,73	1,076	0,12
4,18	1,109	0,24	3,75	1,087	0,20	2,95	1,080	0,10
4,65	1,112	0,30	4,07	1,085	0,18	3,14	1,064	0,12
5,13	1,103	0,40	4,43	1,088	0,24	3,36	1,070	0,27
5,68	1,107	0,45	4,80	1,083	0,25	3,63	1,080	0,28
6,31	1,111	0,45	5,22	1,087	0,30	3,97	1,093	0,28
6,96	1,103	0,48	5,70	1,092	0,35	4,29	1,085	0,27
	Mittelwert:		6,12	1,073	0,34	4,67	1,088	0,25
	1,099		6,60	1,078	0,40	5,06	1,083	0,30
				Mittelwert:		5,48	1,083	0,30
				1,086		5,95	1,085	0,36
							Mittelwert:	
							1,076	

Tabelle 7

Die $q = \frac{y_n}{y_{n-1}}$-Werte bei verschiedenem Gelatinegehalt. C = Gelatinegehalt des Gels in g/100 ccm

C = 5			C = 6			C = 8			C = 10		
y (cm)	q	Dicke der Ringe (cm)	y (cm)	q	Dicke der Ringe (cm)	y (cm)	q	Dicke der Ringe (cm)	y (cm)	q	Dicke der Ringe (cm)
2,25	—	0,14	2,38	—	0,18			0,2			
2,57	1,142	0,10	2,68	1,126	0,20			0,3			
2,84	1,105	0,18	3,00	1,119	0,20	Diffuse		0,4	Diffuse		
3,17	1,116	0,18	3,38	1,127	0,20	Schichten		0,4	Schichten		
3,49	1,101	0,26	3,77	1,115	0,20			0,5			
3,91	1,120	0,30	4,21	1,117	0,25						
4,35	1,112	0,28	4,72	1,121	0,32						
4,86	1,117	0,36	5,30	1,123	0,35						
5,40	1,111	0,30	5,90	1,113	0,36						
5,97	1,105	0,42	6,60	1,119	0,40						
6,61	1,107	0,35	7,37	1,117	0,43						
	Mittelwert:			Mittelwert:							
	1,113			1,120							

Die q-Werte sind somit sowohl von dem Gelatinegehalt des Gels, wie auch von der $Ca(OH)_2$-Konzentration abhängig. Sie zeigen bei konstantem Gelatinegehalt mit zunehmender $Ca(OH)_2$-Konzentration eine Abnahme und bei konstanter $Ca(OH)_2$-Konzentration mit zunehmendem Gelatinegehalt eine Zunahme.

Beachtenswert ist auch die Abhängigkeit der Dicke der Ringe von der Tiefe. Wie gleichfalls die Zahlenwerte in der Tab. 6 zeigen, nimmt die Dicke der entstehenden Ringe mit zunehmender Tiefe zu. Zugleich ist auch die Ringdicke eine Funktion der Gelatine- und $Ca(OH)_2$-Konzentration. Mit zunehmender $Ca(OH)_2$-Konzentration nimmt die Ringdicke ab, und mit zunehmender Gelatinekonzentration nimmt sie zu.

d) Aus den angeführten Versuchsergebnissen geht unbestreitbar hervor, daß bei der Entwicklung der Zustandsform des $CaCO_3$-Niederschlages neben der $Ca(OH)_2$-Konzentration auch die Gelsubstanz, in unserem Falle die Gelatine, bzw. die Wechselwirkung zwischen der Gelatine und dem $Ca(OH)_2$ eine entscheidende Rolle spielt. Dafür spricht

jedenfalls die bereits erwähnte Tatsache, daß bei entsprechend großem Gelatinegehalt die Niederschlagsbildung vollkommen ausbleibt. Um die Beziehung zwischen der vermuteten Wechselwirkung und der Formart des entstehenden Niederschlages festzustellen, wurde die $Ca(OH)_2$-Bindung der Gelatine gemessen, und es wurden einige physikalisch-chemische Eigenschaften des Gelatine-$Ca(OH)_2$-Systems in Abhängigkeit von dem Mengenverhältnis der Gelbestandteile untersucht. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen seien im folgenden dargelegt.

Die $Ca(OH)_2$-Bindung der Gelatine wurde durch einfache Indikatortitration in Anwesenheit von Phenolphthalein durch Leitfähigkeitstitration und dann durch potentiometrische Titration bestimmt. Die Messungen wurden mit 5prozentiger Gelatinelösung bei 35° C bei sorgfältigem Ausschluß der Kohlensäure ausgeführt. Zur Indikatortitration wurde eine $Ca(OH)_2$-Lösung von 0,0215 Mol/L Konzentration angewendet.

Bei der Indikatortitration ergab sich, daß bis zum Erscheinen der Rotfärbung des Phenolphthaleins pro 1 g Gelatine 0,10 Millimol $Ca(OH)_2$ verbraucht wird. Dieser Wert stimmt größenordnungsgemäß mit demjenigen überein, den man aus den für die optimale rhythmische Fällung entsprechenden Mengenverhältnissen berechnet. Für den letzteren ergibt sich nämlich 0,18 Millimol $Ca(OH)_2$ pro 1 g Gelatine.

Dieselbe Übereinstimmung läßt sich auch durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit feststellen. Die elektrische Leitfähigkeit der $Ca(OH)_2$-enthaltenden Gelatinelösungen ändert sich in Abhängigkeit von der $Ca(OH)_2$-Konzentration entsprechend einer Minimumkurve.

Die in der Abb. 7 dargestellte Kurve zeigt die Meßergebnisse, die bei 35° C mit 5proz. Gelatinelösungen erhalten wurden. Es ist zu

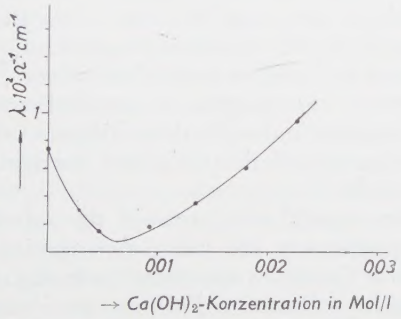


Abb. 7. Die spezifische elektrische Leitfähigkeit von 5%igen Gelatinelösungen bei 35° C in Anwesenheit von $Ca(OH)_2$ verschiedener Konzentration

ersehen, daß das Minimum etwa zwischen 0,005- und 0,008 Mol/L $Ca(OH)_2$-Konzentration auftritt, also in dem Konzentrationsgebiet, in denen die schärfste Schichtbildung zu beobachten ist. Aus der dem Minimum entrechnenden $Ca(OH)_2$-Menge ergibt sich für die $Ca(OH)_2$-Bindung 0,13 Millimol pro 1 g Gelatine, also ein Wert, der mit den oben angegebenen Werten größenordnungsmäßig übereinstimmt.

Es wurde in weiterem die Wasserstoffionenkonzentration der $Ca(OH)_2$-enthaltenden Gelatinelösungen gleichfalls in Abhängigkeit von der $Ca(OH)_2$-Konzentration gemessen. Die mit 5proz. Gelatinelösung erhaltenen Messungsergebnisse stellt Abb. 8 dar.

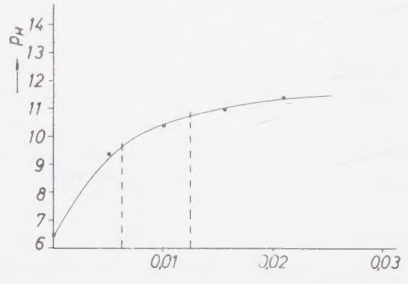


Abb. 8. Die Abhängigkeit der p_H-Werte einer 5%igen Gelatinelösung von der $Ca(OH)_2$-Konzentration

Die p_H-Werte nehmen entsprechend einer monoton verlaufenden Kurve zunächst steil zu, um nach einem Wendepunkt einem Endwert zu konvergieren. Auf dem Diagramm sind auch die Konzentrationsgrenzen der Zone der rhythmischen Fällung bezeichnet. Es ist zu ersehen, daß der Wendepunkt der p_H-Kurve und die obere Grenze der Zone der rhythmischen Fällung zusammenfällt. Die Ringbildung hört also auf, wenn die Wasserstoffionenkonzentration einen nahezu konstanten Wert erreicht. Der ausgezeichnete Charakter der Zone der Ringbildung kommt somit auch in dieser Beziehung deutlich zum Ausdruck.

Bemerkenswerte Resultate haben auch die Viskositätsmessungen ergeben. Es wurde die Viskosität von $Ca(OH)_2$-enthaltenden, 5proz. Gelatinelösungen mit Ostwaldschem Viskosimeter bei 35° C gemessen. Wie die Abb. 9 zeigt, ändert sich die Viskosität der Gelatinelösung in Abhängigkeit von dem $Ca(OH)_2$-Gehalt entsprechend einer Maximumkurve, deren Maximum beim 0,0085 Mol/L $Ca(OH)_2$-Konzentration, also gleichfalls in dem Gebiet der Schichtenbildung auftritt.

Die angeführten Versuchsergebnisse sprechen eindeutig dafür, daß das $Ca(OH)_2$ durch

die Gelatine in bestimmtem Mengenverhältnis gebunden wird und diese Bindung auf die Formart des $CaCO_3$-Niederschlages, der beim Eindiffundieren der Kohlensäure in dem $Ca(OH)_2$-enthaltenden Gelatinegel entsteht, einen entscheidenden Einfluß hat. Und die Tatsache, daß die durch die oben angeführten Messungen bestimmten Extrempunkte ausnahmslos in der Zone der rhythmischen Fällung auftreten, ist als ein Beweis dafür anzusehen, daß die $Ca(OH)_2$-Bindung als eine Grundbedingung der rhythmischen Fällung anzusehen ist.

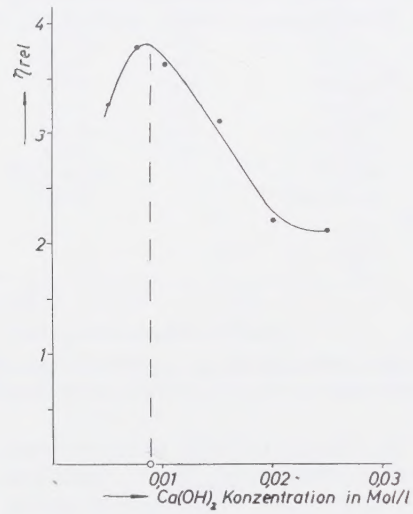


Abb. 9. Die Abhängigkeit der Viskosität von $Ca(OH)_2$ enthaltenden Gelatinelösungen bei 35° C in Abhängigkeit von der $Ca(OH)_2$-Konzentration

e) Die Titration und die Viskositätsmessungen wurden aus verständlichen Gründen nicht mit Gelen, sondern mit Gelatinelösungen ausgeführt. Um die Berechtigung der aus diesen Messungen herangezogenen Schlußfolgerungen nachzuprüfen, war es wünschenswert, die vorangehenden Versuche mit solchen Untersuchungen zu ergänzen, die mit Gelatinegelen ausführbar sind. Mit dieser Absicht haben wir die $Ca(OH)_2$-Bindung an Gelatinegel und die Quellung der Gelatine in $Ca(OH)_2$-Lösungen verschiedener Konzentration gemessen.

Zur Bestimmung der Bindung von $Ca(OH)_2$ durch Gelatinegel wurden aus einer 20proz. Gelatinelösung in Kristallisierschalen 2–3 mm dünne Schichten gegossen, und nach dem Erstarren wurden die Schichten mit abgewogenen Mengen von $Ca(OH)_2$-Lösungen bekannter Konzentration begossen. Die Proben wurden in Exsikkatoren in Stickstoffgas 48 Stunden lang stehen gelassen, und dann wurde die Konzentration der abgegossenen $Ca(OH)_2$-Lösungen bestimmt. Aus den Werten der Konzentrationsabnahme ergibt sich eine typische Adsorptionsisotherme, wenn man die pro Gramm Gelatine gebundene $Ca(OH)_2$-Menge gegenüber der $Ca(OH)_2$-Konzentration aufträgt (vgl. Abb. 10).

Durch die graphische Extrapolation ergibt sich für die maximale, pro 1 g Gelatine gebundene $Ca(OH)_2$-Menge: 0,25 Millimol. Dieser Wert ist jedenfalls etwas größer als die Werte, die sich aus den Titrationen ergeben

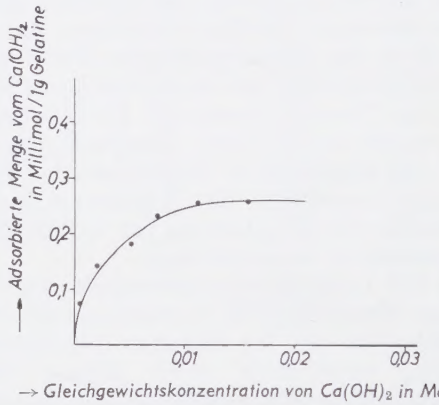


Abb. 10. Die $Ca(OH)_2$-Bindung des Gelatinegels aus $Ca(OH)_2$-Lösungen verschiedener Konzentration

haben; größenordnungsmäßig stimmt er aber mit jenen überein.

Die Untersuchung der Quellbarkeit wurde mittels der Volummethode mit Anwendung von Gelatinepulver in $Ca(OH)_2$-Lösungen variierender Konzentration ausgeführt. Die Quellungskurve – wie dies aus der Abb. 11 ersichtlich ist – zeigt einen eigenartigen Verlauf; sie durchläuft zwei Minima und ein relatives Maximum. Das Gebiet des relativen Maximums fällt mit der Zone der rhythmischen Fällung zusammen. Dieser Effekt spricht zunächst wieder dafür, daß die Gebundenheit des $Ca(OH)_2$ an Gelatine für die Formart der Niederschlagsbildung entscheidend ist; zugleich ist aber dieser Effekt ein Hinweis darauf, daß bei der Entwicklung der Morphologie des Niederschlages auch der Quellungszustand des Gels eine maßgebende Rolle spielt.

f) Die angeführten, sowohl die mit Gelatinelösungen wie die mit Gelatinegelen ausgeführten Versuche sprechen eindeutig dafür, daß die rhythmische Fällung an einen besonderen Zustand des Gelatine-$Ca(OH)_2$-Systems gebunden ist, der mit demjenigen Mengenverhältnis der Gelbestandteile deter-

miniert wird, bei dem die Gelatine mit dem $Ca(OH)_2$ infolge der – möglicherweise chemischen – Bindung gerade gesättigt wird.

Den Mechanismus der Niederschlagsbildung in dem von uns untersuchten System möchten wir in erster Annäherung mit dem folgenden Bild erklären. Die Anhaltspunkte dafür ergeben sich aus folgenden experimentellen Tatsachen und plausiblen Annahmen:

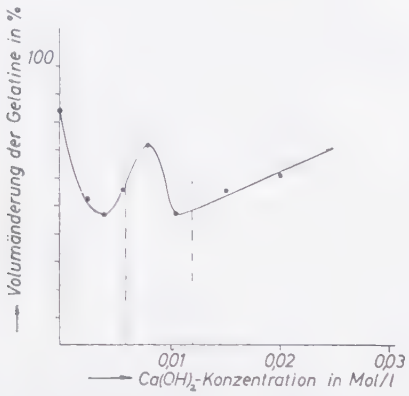


Abb. 11. Die Quellbarkeit der Gelatine in $Ca(OH)_2$-Lösungen in Abhängigkeit von der $Ca(OH)_2$-Konzentration

1. Die rhythmischen Niederschlagsbildungen beginnen immer mit einer kontinuierlichen Niederschlagsschicht; die Schichtenbildung erfolgt erst später. Das grundlegende Problem besteht somit zunächst darin, warum die kontinuierlich begonnene Niederschlagsbildung plötzlich aufhört.

2. Beim Zuwachsen der Niederschlagsschichten tritt stets eine „Vorzone" auf, indem die Niederschlagsbildung der Entfärbung voreilt. Die Niederschlagsbildung fängt somit beim Überschuß von $Ca(OH)_2$ bzw. von Ca-Ionen an. Hört die Niederschlagsbildung auf, so verschwindet die Vorzone. Die ganze Niederschlagsschicht wird dann entfärbt.

3. Die Bindung zwischen Gelatine und $Ca(OH)_2$ ist reversibel und wird durch das Konzentrationsverhältnis der Komponenten, sowie durch die Wasserstoffionenkonzentration des Mediums bestimmt.

4. Die Ausfällung des $CaCO_3$-Niederschlages ist durch das Löslichkeitsprodukt und durch die Keimbildungsgeschwindigkeit bzw. durch die Grenze der metastabilen Zone bestimmt. Indem, wie bekannt, die Ausfällung von $CaCO_3$ bei der Reaktion $Ca(OH)_2 + H_2CO_3$ durch Gelatine gehemmt wird, so läßt sich sagen, daß in Anwesenheit von Gelatine das Löslichkeitsprodukt des $CaCO_3$ quasi erhöht wird. Die hemmende Wirkung der Gelatine auf die Ausfällung des $CaCO_3$-Niederschlages beruht einmal auf der chemischen oder adsorptiven Wechselwirkung, dann auf dem Einfluß auf die Keimbildungsgeschwindigkeit. Diese Teilwirkungen sind jedenfalls miteinander weitgehend korrelativ.

5. Die Diffusionsgeschwindigkeit der Kohlensäure und die der Kalziumionen ist verschieden und von der Gelstruktur abhängig.

Bei günstigem Zusammenwirken dieser Faktoren führt die Reaktion zur Bildung von rhythmischen Schichtungen. Aus der experimentellen Tatsache, daß die günstigsten Voraussetzungen der rhythmischen Fällung bei denjenigen Konzentrationsverhältnissen der Reaktionskomponenten gegeben sind, bei denen die Gelatine mit $Ca(OH)_2$ „gesättigt" wird, folgt zwangsläufig, daß als eine integrierende Variable der $CaCO_3$-Fällung die Immobilisierung der Ca-Ionen durch Gelatine anzusehen ist.

Das Zusammenwirken der Hauptvariablen bei der Schichtenbildung sei schematisch an den Figuren der Abb. 12 erläutert.

In der Abbildung sind als Abszissen Diffusionswege und als Ordinaten die Konzentrationen der zwei diffundierenden Reaktionskomponenten [H_2CO_3 und $Ca(OH)_2$] gewählt. Fände keine Reaktion zwischen der Kohlensäure und dem $Ca(OH)_2$ statt, so würde die erstere etwa im Sinne der in Abb. 12a gezeichneten Gradienten diffundieren. Die Diffusionswelle der Kohlensäure wird aber durch die Reaktion mit den freien und den an Gelatine gebundenen Ca-Ionen ständig gestört, und zwar zurückgehalten werden.

Betrachten wir zunächst den Anfangspfropfen an der Oberfläche der Gelsäure. Hier werden zunächst die ersten Kohlensäuremengen durch Ca-Ionen unter Bildung einer dünnen Anfangsschicht von $CaCO_3$ weggefangen. Da hier die Ca-Bindung der Gelatine durch die Kohlensäure vollkommen zersetzt wird, ist in dieser Schicht nur $CaCO_3$ und freie Kohlensäure vorhanden. Infolge der entgegengesetzten Diffusion und der Wechselwirkung der zwei Komponenten entwickelt sich anschließend die Diffusionswelle für $Ca(OH)_2$ bzw. Ca-Ionen. Es entsteht somit die noch gefärbte „Vorzone", die keine freie Kohlensäure, sondern nur $CaCO_3$-Niederschlag, $Ca(OH)_2$ und an Gelatine gebundene Ca-Ionen enthält (vgl. Abb. 12b).

Bei fortschreitender Diffusion nimmt die Dicke der [$CaCO_3 + H_2CO_3$]-Schicht immer mehr zu, es entwickelt sich die entfärbte „Hauptzone" (vgl. Abb. 12c). Indem die

vollständige Zersetzung der Ca-Gelatine-Bindung annehmbar nur oberhalb einer bestimmten Wasserstoffionenkonzentration erfolgt, müssen sich die entgegengesetzten Diffusionswellen in der Hauptzone schneiden.

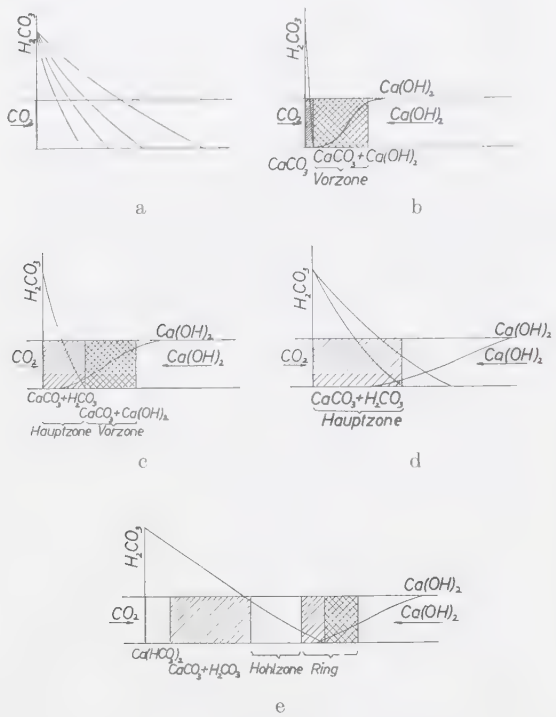


Abb. 12. Erklärung siehe Text

Infolge der Bindung der Ca-Ionen durch die Gelatine wird die Diffusion der Ca-Ionen stark gehemmt; infolgedessen entwickelt sich für die Ca-Ionen eine flache Diffusionswelle mit einem kleinen Konzentrationsabfall. Dies hat zur Folge, daß entlang der Diffusionssäule ein Gebiet auftritt, wo die Ca-Konzentration so klein wird, daß der Wert des Löslichkeitsproduktes nicht einmal bei der maximalen, durch den äußeren Druck determinierten Kohlensäurekonzentration erreicht werden kann. In diesem Zustand wird die Niederschlagsbildung aufhören und es wird zugleich die „Vorzone" infolge der weiteren Diffusion der Kohlensäure allmählich verschwinden (vgl. Abb. 12d).

Nach einer „Hohlzone" fängt aber die Niederschlagsbildung wieder an.

Die neue Niederschlagsbildung erfolgt an der Stelle, wo sich die Reaktionskomponenten infolge der entgegengesetzten Diffusion in dem Maße anreichern, daß der Wert des Löslichkeitsproduktes für $CaCO_3$ überschritten wird. Es bildet sich wieder zunächst eine $CaCO_3$-Schicht aus (vgl. Abb. 12c), an die sich nachher eine Vorzone mit

$$CaCO_3 + Ca(OH)_2$$

ausschließt. Es wiederholt sich also derselbe Vorgang wie in dem ersten Pfropfen an der Oberfläche der Diffusionssäule. Ein Unterschied besteht jedenfalls darin, daß sich bei dieser Niederschlagsbildung infolge der stärkeren Verarmung des Gels an Ca-Ionen eine flachere Diffusionswelle für Ca-Ionen und zugleich eine breitere Niederschlagsschicht entwickelt. Aus demselben Grunde wird auch die nachher folgende, zweite „Hohlzone" breiter. In der Tat zeigen die Versuchsergebnisse, daß mit zunehmender Tiefe sowohl die Niederschlagsschichten wie die Hohlzonen immer breiter werden.

Mit der Zeit nimmt die Konzentration der Kohlensäure im oberen Teil der Gelsäule in so großem Maße zu, daß hier der Niederschlag infolge der lösenden Wirkung der Kohlensäure unter Bildung von $Ca(HCO_3)_2$ allmählich verschwindet (vgl. gleichfalls Abb. 12e).

Mit zunehmendem $Ca(OH)_2$-Gehalt des Gels wird der Einfluß der hemmenden Wirkung der Ca-Bildung durch die Gelatine immer mehr zurückgedrängt; die Diffusionswellen der Ca-Ionen werden infolgedessen immer steiler und die Niederschlagsschichten sowie die Hohlzonen immer schmaler.

Bei großem Überschuß von $Ca(OH)_2$ kommt die hemmende Wirkung der Gelatine gar nicht zum Ausdruck. Die eindiffundierende Kohlensäure wird durch das in Überschuß vorhandene $Ca(OH)_2$ ständig kontinuierlich weggefangen, es kann sich somit – wie dies auch die Experimente zeigen – nur ein kontinuierlicher Niederschlag entwickeln.

g) Bei der oben geschilderten Erklärung der Niederschlagsbildung wurde der Einfluß der Gelstruktur nicht berücksichtigt. Dies ist wohl in erster Annäherung auch berechtigt, obwohl man schon von vornherein annehmen kann, daß durch die innere Morphologie, d. h. durch die physikalische Struktur des Gels, der Mechanismus der Niederschlagsbildung beeinflußt wird. Es ist nämlich ein reichhaltiges Versuchsmaterial vorhanden, welches zeigt, daß dieselbe Reaktion zu verschiedenen Ergebnissen führt, wenn sie in verschiedenen Gelen ausgeführt wird. Es ist mit Recht anzunehmen, daß solche Verschiedenheiten teilweise auf die Eigenarten der Gelstrukturen zurückzuführen sind.

Um den Einfluß der Gelstruktur auf die Geschwindigkeit der $CaCO_3$-Bildung zu untersuchen, haben wir Diffusionsversuche mit

frisch hergestellten und mit gealterten Gelatinegelen ausgeführt. Die mit $Ca(OH)_2$ versetzten Gele wurden in hermetisch geschlossenen Reagenzgläsern eine Woche lang bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Die Versuchsergebnisse, namentlich die K-Werte, zeigt die Abb. 13.

Abb. 13. Die Geschwindigkeit der $CaCO_3$-Bildung in frisch hergestellten und in gealterten Gelatinegelen

Wie zu erwarten war, besteht in der Tat ein bedeutsamer Unterschied zwischen den Werten der Diffusionskoeffizienten bei den zwei verschiedenen Gelproben, und zwar ist die Geschwindigkeit der Niederschlagsbildung in gealterten Gelen größer als in den frisch hergestellten. Der Einfluß der Alterung nimmt mit abnehmendem $Ca(OH)_2$-Gehalt zu. Diese Unterschiede können nicht anders als mit Strukturänderung erklärt werden.

Im Zusammenhang mit der Frage des Einflusses der Gelstruktur haben wir im weiteren einige Versuche mit gefroren gewesenen Gelen ausgeführt. Es wurden die mit $Ca(OH)_2$ versetzten Gelproben bei — 10° eine Woche lang stehen gelassen, und nach dem Auftauen bei 20° C wurde in ihnen die Geschwindigkeit der Niederschlagsbildung gemessen.

Die Versuchsergebnisse zeigt die Abb. 14. In der Abbildung ist auch die Kurve für nicht gefrorene Gele eingezeichnet, wie sie sich aus den bei den verschiedenen $Ca(OH)_2$-Konzentrationen erhaltenen Werten der Diffusionskoeffizienten ergibt. Wie zu ersehen ist, schneiden sich die zwei Kurven bei einem bestimmten $Ca(OH)_2$-Gehalt (etwa bei 0,016 Mol/L), der mit der oberen Grenze der ausgezeichneten Zone der rhythmischen Fällung zusammenfällt. Unterhalb dieses Punktes wird die Geschwindigkeit der Niederschlagsbildung durch Gefrieren erhöht, und oberhalb dieses Punktes wird sie erniedrigt.

Es traten hier somit in Abhängigkeit von dem $Ca(OH)_2$-Gehalt zwei entgegengesetzte Wirkungen des Gefrierens auf die Gelstruktur auf: eine Lockerung bei kleinen und eine Verdichtung bei größeren $Ca(OH)_2$-Konzentrationen. Obwohl die nähere Erklärung dieses merkwürdigen Effektes vorläufig dahin-

Abb. 14. Der Einfluß des Gefrierens der $Ca(OH)_2$-haltigen Gelatine auf die Geschwindigkeit der $CaCO_3$-Bildung

gestellt werden muß, ist er doch als ein neuer Beweis dafür anzusehen, daß bei den in Gelen verlaufenden Reaktionen neben den anderen integralen Variablen der Gelstruktur eine entscheidende Rolle zuzuschreiben ist.

Im Zusammenhang mit dem Einfluß der Gelstruktur auf die Niederschlagsbildung möchten wir zum Schluß auf folgende – unserer Meinung nach – bedeutungsvolle Probleme der Gelstrukturbildung hinweisen. Indem – wie bekannt – die Gelstruktur im allgemeinen durch Zusatzstoffe verändert werden kann, ist es eine berechtigte Annahme, daß bei der periodischen Niederschlagsbildung auch die Gelstruktur eine periodische Änderung erleidet. Ein derartiger Effekt wurde unseres Wissens bisher nicht beobachtet und wahrscheinlich auch nicht gesucht. Es scheint von verschiedenen Gesichtspunkten aus wünschenswert, die Untersuchungen auch in dieser Richtung auszudehnen. Mit gewissem Vorbehalt läßt sich vermuten, daß ein derartiger Effekt möglicherweise u. a. auch bei der biologischen Gelstrukturbildung von Bedeutung sein kann.

Zusammenfassung

1. Es wird die rhythmische Fällung von $CaCO_3$ in $Ca(OH)_2$-haltigen Gelatinegelen durch Einwirkung von hineindiffundierender Kohlensäure untersucht. Ein Zusatz von Phenolphthalein zur Gallerte sowie die Anwendung von mit mm-Skala versehenen Reagenzgläsern ermöglichte das Beobachten der Kohlensäurediffusion und die genaue Ablesung des Vorschreitens der Niederschlagsbildung sowie der Ringstellungen.

2. In Abhängigkeit von der $Ca(OH)_2$- und Gelatinekonzentration des Gels erfolgt die Fällung entweder kontinuierlich oder rhythmisch. Beim 5%igen Gelatinegehalt tritt die rhythmische Fällung etwa zwischen 0,006 und 0,012 Mol/L $Ca(OH)_2$-Konzentration auf. Unterhalb und oberhalb dieses Gebietes ist die Niederschlagsbildung kontinuierlich. Das optimale Gebiet der rhythmischen Fällung ist von dem Gelatinegehalt in dem Sinne abhängig, den es sich mit zunehmendem Gelatinegehalt nach größerer $Ca(OH)_2$-Konzentration verschiebt. Unterhalb einer bestimmten $Ca(OH)_2$-Konzentration – die stets von dem Gelatinegehalt des Gels abhängig ist – entsteht kein Niederschlag. Die Niederschlagsbildung eilt der vollkommenen Neutralisation – erkenntlich aus der Entfärbung der Gelsäure – stets voraus.

3. Die mikroskopischen Untersuchungen zeigen, daß die „Hohlzonen", zwischen den benachbarten Ringen zerstreut, einzelne $CaCO_3$-Kriställchen verschiedener Größe enthalten. Es läßt sich unter dem Mikroskop beobachten, daß die Kriställchen an den Grenzflächen der Ringe in der Richtung der Hohlzone diffus verteilt sind. In diesem Sinne besteht ein kontinuierlicher Übergang zwischen den Niederschlagsschichten und den Hohlzonen.

4. Es wird gezeigt, daß das Diffusionsgesetz für das Vorschreiten der Niederschlagsbildung nur eine beschränkte Gültigkeit besitzt. Die mit der Fickschen Gleichung berechneten K-Werte haben sich erst für hinreichend große Zeiten als konstant erwiesen. Die K-Werte für $t > 1500$ Minuten nehmen mit zunehmender $Ca(OH)_2$-Konzentration bei gleichbleibendem Gelatinegehalt, als auch mit zunehmendem Gelatinegehalt und bei konstant gehaltener $Ca(OH)_2$-Konzentration ab.

5. Die Ringbildungsgeschwindigkeit (die Anzahl der innerhalb der Zeiteinheit entstehenden Ringe) nimmt beim konstanten Gelatinegehalt mit zunehmender $Ca(OH)_2$-Konzentration zu. Der Gelatinegehalt ist auf die Ringbildungsgeschwindigkeit von kleinerem Einfluß.

6. Es wird die Gültigkeit der Abstandsregel bestätigt. Der Quotient $\frac{y_n}{y_{n-1}} = q$ zweier aufeinanderfolgender Ringe ist bei einem gegebenen System konstant. Die q-Werte zeigen beim konstanten Gelatinegehalt mit zunehmender $Ca(OH)_2$-Konzentration eine Abnahme und bei konstanter $Ca(OH)_2$-Konzentration mit zunehmendem Gelatinegehalt eine Zunahme.

7. Die Dicke der Ringe nimmt mit zunehmender Tiefe der Gelsäure zu. Die Ringdicke wird von der $Ca(OH)_2$- und Gelatinekonzentration in demselben Sinne beeinflußt wie die q-Konstante.

8. Es wird die $Ca(OH)_2$-Bindung der Gelatine (in Lösung) mit Indikatortitration, mit Leitfähigkeitstitration und potentiometrisch bestimmt. Die erhaltenen Werte stimmen mit dem Mengenverhältnis überein, bei dem die optimale rhythmische Fällung zu beobachten ist.

9. Es wird die Viskosität der $Ca(OH)_2$-haltigen Gelatinelösungen gemessen. In Abhängigkeit von der $Ca(OH)_2$-Konzentration ändert sich die Viskosität entsprechend einer Maximum-Kurve, deren Maximum bei der 0,0085 Mol/L $Ca(OH)_2$-Konzentration, also in dem Gebiet der rhythmischen Fällung auftritt.

10. Es wird gezeigt, daß die $Ca(OH)_2$-Bindung durch Gelatinegel in Abhängigkeit von der $Ca(OH)_2$-Konzentration entsprechend einer ansteigenden, zu einem Grenzwert konvergierenden Isotherme erfolgt. Die auf diese Weise bestimmte maximal gebundene $Ca(OH)_2$-Menge pro g Gelatine stimmt gleichfalls mit dem der rhythmischen Fällung entsprechenden Mengenverhältnis der Gelkomponenten überein.

11. Die ausgeführten Quellungsversuche zeigen, daß die Quellbarkeit der Gelatine durch $Ca(OH)_2$ in Abhängigkeit von seiner Konzentration entsprechend einer Minimum-Maximum-Kurve beeinflußt wird. Das Maximumgebiet der Quellungskurve fällt mit dem Gebiet der rhythmischen Fällung gleichfalls zusammen.

12. Aus den angeführten Versuchsergebnissen wird gefolgert, daß bei der rhythmischen Fällung des $CaCO_3$-Niederschlages neben den Konzentrationsverhältnissen die $Ca(OH)_2$-Bindung der Gelatine eine entscheidende Rolle spielt. Die rhythmische Fällung tritt in demjenigen Gebiete der Mengenverhältnisse der Gelkomponenten auf, wo die Gelatine mit $Ca(OH)_2$ „gesättigt" wird.

13. Es wird auf Grund der Versuchsergebnisse zur Deutung der rhythmischen Fällung eine Theorie entwickelt, in der die reversible Bindung von $Ca(OH)_2$ durch die Gelatine als eine grundlegende Bedingung der periodischen Niederschlagsbildung betrachtet wird.

14. Durch mit angealterten und mit gefrorenen und wieder aufgetauten Gelatinegelen ausgeführte Messungen wird bewiesen, daß die Gelstruktur für die Geschwindigkeit der Niederschlagsbildung eine entscheidende Variable ist.

15. Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, daß bei der periodischen Niederschlagsbildung in Gelen zugleich auch die Gelstruktur eine periodische Strukturänderung erleidet.

Schrifttum

1) Morse, H. W. und G. W. Pierce, Z. physik. Chem. **45**, 589 (1903).
2) Jablczynski, K., Kolloid-Z. **40**, 22 (1926).
3) Schleussner, C. A., Kolloid-Z. **34**, 338 (1924).
4) Jablczynski, K., loc. cit.
5) Michaleff, P., W. Nikiforoff und F. M. Schemjakin, Kolloid-Z. **66**, 197 (1934).
6) Ammon, G. und R. Ammon, Kolloid-Z. **73**, 204 (1935).
7) Ostwald, Wo., Kolloid-Z. **36**, 380 (1925); **40**, 144 (1926).
8) Holmes, H. N., Laboratory Manual of Colloid Chemistry (1934).
9) Köhler, F., Kolloid-Z. **19**, 65 (1916).
10) Ammon, G. und R. Ammon, loc. cit.

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule Braunschweig

Elektronenmikroskopische Untersuchungen der Struktur von Cellafiltern in verschiedenen Quellungsmitteln

Von Hans Spandau und Robert Kurz

Mit 23 Abbildungen und 4 Tabellen (Eingegangen am 21. Juni 1956)

Die Cellafilter[1]) dienen ebenso wie die Membranfilter[1]) als Membranen für Filtration, Ultrafiltration, Dialyse, Elektrodialyse, wie auch zur Wasser-Reinigung und -Entkeimung. Die beiden Membransorten unterscheiden sich in der chemischen Natur ihrer Gerüstsubstanz. Während die Membranfilter (und Ultrafeinfilter) aus Zelluloseestern Zellulosenitrat bzw. -azetat – bestehen, ist die Gerüstsubstanz der Cellafilter (und Ultracellafilter) Zellulose. Daher ist die Verwendbarkeit der Membranfilter auf wäßrige Systeme beschränkt; demgegenüber sind die Cellafilter gegen organische Solventien weitgehend unempfindlich und können sowohl in wäßrigen Systemen als auch in organischen Lösungsmitteln benutzt werden. Allerdings muß damit gerechnet werden, daß der Quellungszustand der Cellafilter von den verschiedenen Quellungsmitteln abhängig ist. Einer Aufklärung der Veränderung des Hohlraumsystemes bei Cellafiltern unter der Einwirkung einiger Quellungsmittel – Wasser, Äthanol, Benzol und Methacrylsäureester - dient diese Untersuchung.

In früheren Arbeiten (1–3), welche die Teilchengewichts-Bestimmung organischer Verbindungen in Wasser und organischen Lösungsmitteln mit Hilfe der Dialysenmethode unter Verwendung von Cellafiltern als Dialysiermembranen zum Ziel hatten, ergaben sich bereits Hinweise dafür, daß der Quellungszustand der Cellafilter in den untersuchten Quellungsmitteln (Wasser, Äthanol, Dioxan, Benzol) unterschiedlich ist. Die bei Einhaltung gewisser Bedingungen für Dialysemessungen gültige Beziehung:

$$\lambda \cdot \eta_l \cdot \sqrt{M} = K$$

(λ, M = Dialysekoeffizient bzw. Teilchengewicht der dialysierenden Substanz, η_l = Viskosität der Lösung bzw. des Lösungsmittels, K = eine Konstante) war zwar bei Messungen im gleichen Lösungsmittel erfüllt, der Wert der Konstanten war aber abhängig vom jeweiligen Lösungsmittel und nahm in der Reihenfolge Dioxan, Wasser, Äthanol, Benzol merklich ab. Diese Beobachtung deutet darauf hin, daß ein verschiedener Quellungszustand vorliegt und das Gesamthohlraumvolumen der gleichen Membran beim Übergang von einem zu einem anderen Quellungsmittel in obiger Reihenfolge abnehmen muß.

Eine gewisse Bestätigung dieser Schlußfolgerung aus unseren Dialysemessungen erbrachte die lichtmikroskopische Vermessung eines rechteckigen Cellafilter-Stückchens nach seiner Länge und Breite in verschiedenen Quellungsmitteln. Die Ergebnisse enthält Tab. 1.

Tabelle 1
Länge und Breite eines Cellafilterstückchens in einigen Quellungsmitteln

Quellungsmittel	Länge in μ	Breite in μ
Wasser	1216	573
Äthanol (70% ig)	1171	562
„ (96% ig)	1159	547
„ (100% ig)	1148	537
Äthanol-Benzol-Gemisch (1 : 1)	1144	537
Benzol	929	428
Benzol-Methacrylsäureester (1 : 1)	929	428
Methacrylsäureester	929	428

Dabei erfolgte die Überführung von einem Quellungsmittel in das nächste stufenweise, etwa beim Übergang von Wasser in Äthanol über die Zwischenstufen 25, 50, 70% ig Äthanol, wobei die Membran hinreichend lange in jedem Medium verblieb. Man erkennt eine deutliche Schrumpfung des Filters vom Wasser über Äthanol zum Benzol hin, die in direktem Zusammenhang mit dem abnehmenden polaren Charakter der Solventien stehen dürfte. Daher erklärt sich auch die besonders starke Schrumpfung beim Übergang vom Äthanol zum Benzol. Bemerkenswerterweise ist der Quellungszustand der Membran im Äthanol-Benzol-Gemisch 1 : 1 der gleiche wie im reinen Äthanol, d. h. das polare Äthanol bestimmt die Quellung des Cellafilters im Lösungsmittelgemisch. Die Daten der Tab. 1 lassen zwei Erklärungsmöglichkeiten zu: eine verschiedene Quellung der Gerüstsubstanz als Folge einer unterschiedlichen Solvatation der Zellulose und eine Änderung des Hohlraumvolumens.

Arbeitsmethodik und Präparation

Eine Möglichkeit, die Struktur-Veränderungen unter dem Einfluß der verschiedenen Quellungsmittel exakt und direkt zu erfassen, bietet die elektronenmikroskopische Untersuchung. Nun sind zwar in den letzten Jahren einige Veröffentlichungen erschienen, in denen die Struktur derartiger Membranen mit Hilfe des Elektronenmikroskops untersucht wird (4–6). Diese Arbeiten befassen sich jedoch alle mit der Struktur der Membranfilter, und zwar fast ausschließlich mit der Struktur der trockenen Membran, sei es, daß die Methode der Oberflächenabdrucke (Lack-, Kohle-, Siliziummonoxyd- oder Metalldampfabdrucke) oder aber die Untersuchung von

[1]) Hersteller: Membranfilter-Gesellschaft, Sartorius-Werke A. G., Göttingen.

Dünnschnitten verwendet wurde. Während in all diesen Untersuchungen der Zustand der ungequollenen Membranfilter erfaßt wurde mußte für die vorliegende Problemstellung ein völlig anderer Weg beschritten werden. Unsere Arbeitsmethodik ist die, welche wir im Prinzip bereits früher (7) skizziert haben: es mußte der jeweilige Quellungszustand dadurch fixiert werden, daß in dem Hohlraumsystem der gesamten Membran oder zumindest in einer Zone ein Niederschlag erzeugt wurde, der die Vakuolen völlig verstopfte, so daß auch bei dem für die elektronenmikroskopische Untersuchung erforderlichen Trocknungsprozeß der ursprüngliche Quellungszustand erhalten blieb. Nur dann war es sinnvoll, nach Herstellung eines Dünnschnittes, im elektronenoptischen Bild die Flächengröße der abgebildeten, verstopften Vakuolen auszuwerten.

Zur Auswertung wurden die Platten der elektronenmikroskopischen Aufnahmen mit einer randverzerrungsfreien Projektionseinrichtung mit starker Vergrößerung auf eine Ebene projiziert und die Flächen der Porenprojektionen mit einem Planimeter vermessen. Wenn man für einen bestimmten Quellungszustand hinreichend viele Poren (etwa 500–1000) ausmißt, so gelangt man zu einer Porenstatistik, die vernünftige Aussagen über den jeweiligen Quellungszustand gestattet, insbesondere dann, wenn man für das gleiche Quellungsmittel mehrere Fixierungsarten benutzt. Nun ist es natürlich kein Problem, solche Fällungen im wasserfeuchten Zustand in den Hohlräumen der Cellafilter zu erzeugen. So wurden z. B. im wäßrigen Medium in der Membran Fällungen von $BaSO_4$, AgCl und metallischem Ag hergestellt. Erheblich schwieriger ist es dagegen, in organischen Quellungsmitteln infolge der Löslichkeitsverhältnisse derartige Niederschläge von schwerlöslichen Salzen zu erzeugen. Dies gelang nur in Äthanol durch Fällung von PbS. Aus diesem Grunde wurde für organische Lösungsmittel noch eine andere Arbeitsmethodik angewandt: die in dem betreffenden Medium gequollene, unpräparierte Membran wurde in bereits vorpolymerisierten, hochviskosen Methacrylsäureester eingeführt, so daß bei der schnell erfolgenden Endpolymerisation der ursprüngliche Quellungszustand erhalten blieb.

Zur Präparation der Membranschnitte ist noch folgendes zu ergänzen: die präparierten, d. h. durch Fällung verstopften Cellafilterstückchen wurden gegebenenfalls nach Durchlaufen von Zwischenlösungsmitteln – schließlich in Methacrylsäureester (Butyl- zu Methylester = 3 : 1) überführt und dann das Acrylat nach Zugabe eines Polymerisationsbeschleunigers (2% Dichlorbenzoylperoxyd) bei 50–60° C polymerisiert „Plastic-Einbettungs-Methode" nach Newman, Borysko und Swerdlow (8). Dadurch gelingt es, das Cellafilterstückchen einzubetten. Diese Plexiglasblöckchen, in deren Innerem sich die Cellafilterstückchen befanden, wurden mit dem Ultramikrotom[2]) mit Hilfe eines frisch gebrochenen, rautenförmigen Glaskeils als „Messer" geschnitten (9). Um sehr kleine Schnittflächen zu erhalten, wurden diese Plexiglasblöcke pyramidenstumpfartig angespitzt. Dadurch wurden Dünnschnitte erhalten, die kleiner als 1 mm² sind und zunächst aufgerollt am Glaskeil haften. Mit Hilfe eines feinen Haarpinsels wurden sie auf die Oberfläche eines Wasser-Azeton-Gemisches (7 : 1) überführt, das durch seine hohe Oberflächenspannung die Schnitte flächenhaft ausbreitet und somit das Auffischen mit dem elektronenmikroskopischen Objektträger gestattet. Die auf diese Weise hergestellten Dünnschnitte der Cellafilter hatten eine Dicke von 0,1–0,5 μ. Die Schnitte wurden dann durch senkrechtes Aufdampfen einer etwa 100 Å dicken Schicht von Siliziummonoxyd im Hochvakuum stabilisiert. Danach wurde das Einbettungsmittel (Plexiglas) mit Amylazetat herausgelöst. Der Filterschnitt lag nun frei und wurde von der festhaftenden SiO-Decke flach und stabil auf dem Objektträger gehalten. Nunmehr konnte das Schnittpräparat elektronenoptisch untersucht werden.

[2]) Hersteller: Fa. Sartorius A. G., Göttingen.

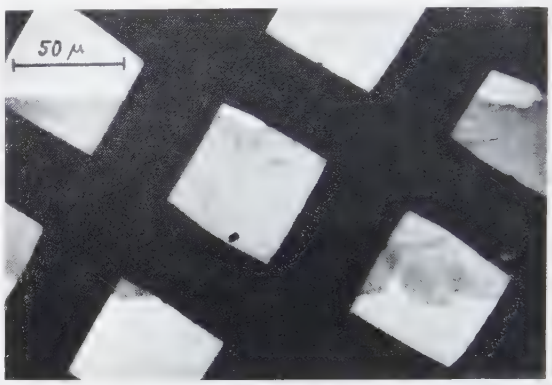


Abb. 1. Übersichtsaufnahme (Vertikalschnitt eines unverstopften Filters) el-opt. Vergr. 200, Ges.-Vergr. 290

Die Abb. 1 möge als Beleg für die Qualität des untersuchten Schnittmaterials dienen. Es handelt sich um eine Übersichtsaufnahme (elektronenoptische Vergrößerung 200fach), auf der die Maschen des Objektträgernetzes stark hervortreten. Der Vertikalschnitt des Cellafilters (Schnitt senkrecht zur Filteroberfläche, parallel zur Filtrationsrichtung) liegt eben ausgebreitet über dem gesamten Objektträger und zeigt keine Zerstörungen durch den Schnitt, so daß jede beliebige Stelle des Filterschnittes weiter vergrößert werden kann. Grundsätzlich wurden nur Schnitte dieser Güte untersucht.

Für alle unsere elektronenmikroskopischen Untersuchungen wurden nur Cellafilter der gleichen Produktionsserie verwendet, und zwar solche der Durchlässigkeitsstufe 100 mit einem Durchmesser von 7,5 cm, so daß eine Gleichartigkeit des Materials gewährleistet sein dürfte.

Kennzeichnung der Hohlraumstruktur von Cellafiltern (Quellung in Methacrylsäureester)

Die elektronenmikroskopische Untersuchung der Cellafilter, die zunächst ohne Vorbehandlung in Plexiglas eingebettet waren und die daher im Quellungszustand des letzten Mediums Methacrylsäureester vorlagen, lieferte folgende Ergebnisse: Wie ein Vergleich der Abb. 2 und 3, ein Vertikalschnitt und ein Horizontalschnitt (elektronenoptische Vergrößerung jeweils 5000), zeigt, ist

kein grundsätzlicher Unterschied in der Struktur zwischen Vertikal- und Horizontalschnitten zu erkennen. Soweit keine Strukturstörungen (vgl. unten) auftraten, ergab sich bei allen untersuchten Cellafiltern an jeder Stelle des Innenraumes das gleiche Bild.

Man sieht Blasen mit aufgeplatzten Berührungsstellen, den für den Materietransport wirksamen „Durch

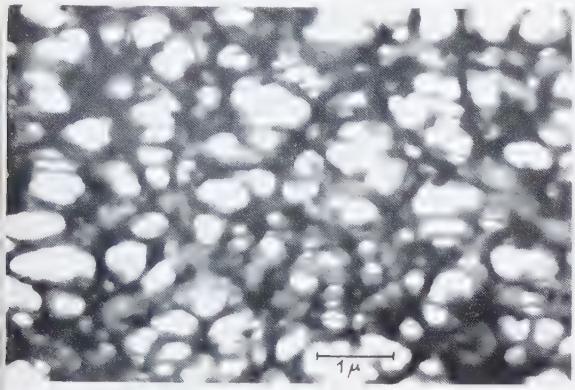


Abb. 2. Innenstruktur eines Cellafilters — Vertikalschnitt, el-opt. Vergr. 5000, Ges.-Vergr. 10000

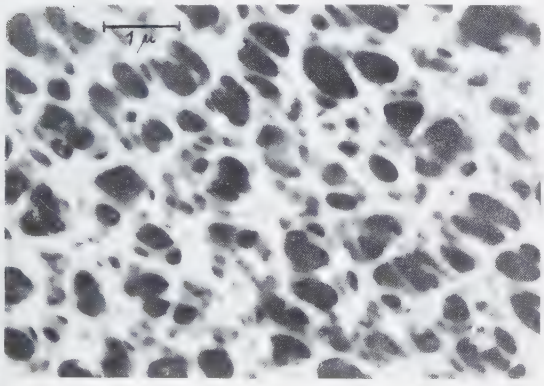


Abb. 3. Innenstruktur eines Cellafilters — Horizontalschnitt, el-opt. Vergr. 5000, Ges.-Vergr. 10000

lässen". Es liegt also auch bei den Cellafiltern analog den Membranfiltern ein „Schaumporensystem mit geöffneten Poren" vor. Diese Hohlraumstruktur, gekennzeichnet durch die Blasen mit ihren gemeinsamen Durchlässen, ist besonders gut an Hand von Stereoaufnahmen des gleichen Ausschnittes zu erkennen.

Die Blasenbildung beim Herstellungsprozeß erfolgt also offenbar nach allen 3 Raumrichtungen gleichartig und gleichmäßig.

Die beiden Filtergrenzflächen zeigen deutlich beträchtliche Unterschiede in der Struktur, wofür als Beleg die Abb. 4 und 5 dienen mögen.

Eine ähnliche Erscheinung wurde bereits bei der elektronenmikroskopischen Untersuchung der Membranfilter von Helmcke (4) dort allerdings weniger deutlich durch Abdrücke demonstriert aufgefunden und durch den Herstellungsprozeß der Membranen gedeutet, eine Deutung, die uns auch für die Cellafilter plausibel erscheint. Zur Herstellung wird eine zähflüssige Lösung der Filtermasse auf eine Glasplatte gegossen. Die anschließende Verdunstung des Lösungsmittels an der Luft beginnt natürlich primär an der mit der Luft in Berührung stehenden einen Oberfläche, wobei es hier zu einer starken Konzentrationserhöhung der Filtermasse und einer im Vergleich zum Filter-

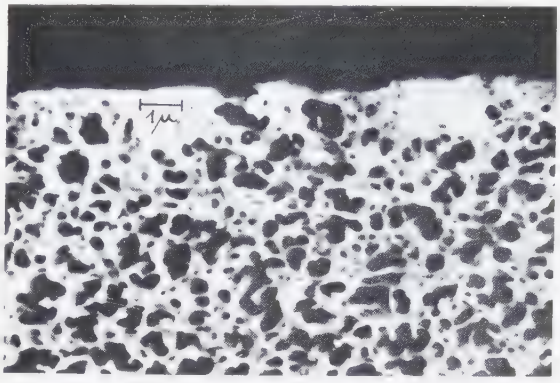


Abb. 4. Oberseite eines Cellafilters (Vertikalschnitt) el-opt. Vergr. 1600, Ges.-Vergr. 5000

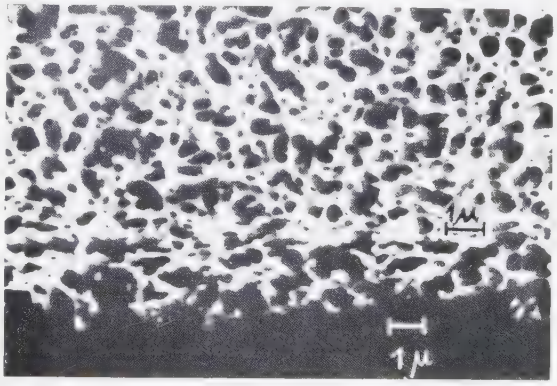


Abb. 5. Unterseite eines Cellafilters (Vertikalschnitt) el-opt. Vergr. 1600, Ges.-Vergr. 5000

innern geringeren Zahl von Blasenbildungen kommt, d. h., es bildet sich eine relativ wenig poröse Haut aus (Oberseite, Abb. 4). Dagegen ist die andere Filtergrenzfläche durch die Glasplatte – wie das Filterinnere – vor einer allzu schnellen Verdunstung des Lösungsmittels geschützt, so daß die Porenstruktur dieser Grenzfläche der des Innern entspricht (Unterseite, Abb. 5).

Daher dürfen also Oberflächenabdrücke von Membran- und Cellafiltern nur mit Vorsicht für die Beurteilung ihrer Innenstruktur herangezogen werden.

Bei den Reihenuntersuchungen von etwa 25 Cellafiltern der gleichen Herstellungsserie wurde eine weitgehende Homogenität der Innenstrukturen für alle Filter festgestellt

mit Ausnahme eines einzigen Cellafilters, bei dem beträchtliche Strukturstörungen im Inneren gefunden wurden.

Eine mehrfache Überprüfung dieser einen Membran ergab einwandfrei, daß es sich nicht um Präparations- oder Mikroskopier-Artefakte handelte, sondern um echte Strukturstörungen. Bei dem betreffenden Cellafilter zog

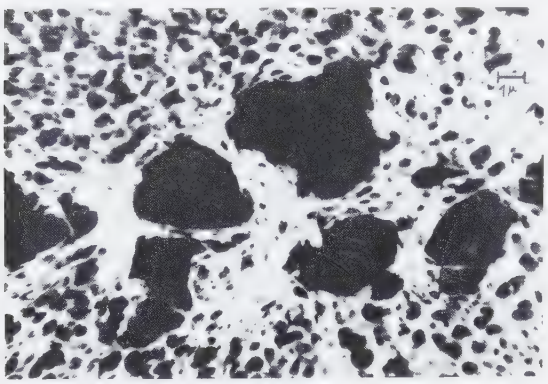


Abb. 6. Grobe Strukturstörung in der Innenzone (Vertikalschnitt) el-opt. Vergr. 1600, Ges.-Vergr. 3300

sich durch die ganze Mitte parallel zur Oberfläche eine geschlossene Ebene von riesigen Blasen, wie sie in Abb. 6 zu sehen sind. Hier handelt es sich offensichtlich um einen Herstellungsfehler, der aber nur bei dieser einen von 25 untersuchten Membranen beobachtet wurde.

Einen weiteren Beweis für die Homogenität des Filtermaterials erbrachten die weiter unten eingehend beschriebenen Verstopfungsversuche. Bei der Gegendiffusion von

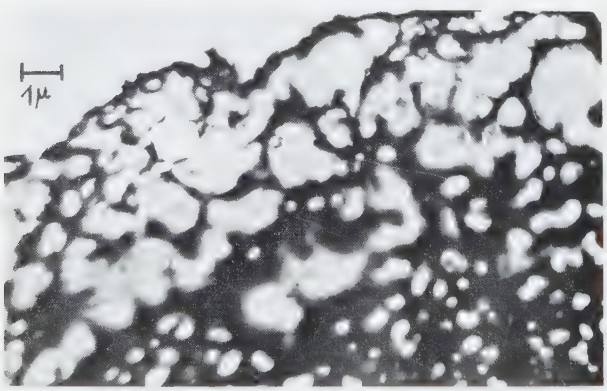


Abb. 7. Trocknungseffekt. Beginnende Trocknung (4 Std.), Oberseite (Vertikalschnitt) el-opt. Vergr. 1600, Ges.-Vergr. 5000

Elektrolytlösungen bildet sich die Fällungszone in einer Ebene aus, die parallel zu den Grenzflächen liegt (vgl. Abb. 11), d. h. die statistischen Schwankungen in der Struktur werden durch die sehr große Zahl der Blasen bzw. der Durchbrüche aufgehoben und treten daher makroskopisch nicht in Erscheinung.

Cellafilter müssen bekanntlich stets feucht aufbewahrt werden, da sie andernfalls stark schrumpfen und spröde und brüchig werden. Nach vierstündiger Trocknung an Luft bei Zimmertemperatur erhält man Vertikalschnittbilder, wie eines in Abb. 7 wiedergegeben ist. Während im Innern noch die normale Struktur erhalten ist, findet in den Oberflächenschichten ein Aufreißen der Blasenwände und damit eine starke Aufweitung der Blasen statt.

Eine Trocknung bei 80–100° C im Trockenschrank über 24 Stunden beschleunigt diese Strukturveränderungen und Vergröberungen, die dann nicht nur auf die Randzonen beschränkt bleiben, sondern auch das Innere der Membran erfassen (vgl. Abb. 8).

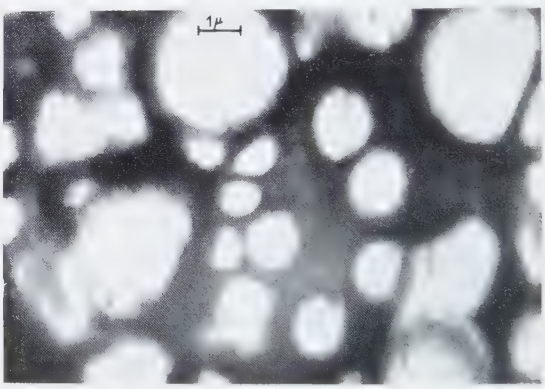


Abb. 8. Starker Trocknungseffekt, Innenzone (Horizontalschnitt) el-opt. Vergr. 1600, Ges.-Vergr. 4800

Strukturänderungen bei der Quellung in verschiedenen Medien

1. Quellung in Wasser

Außer den weiter unten beschriebenen Verstopfungsversuchen durch Gegendiffusion wurde zunächst eine Fixierung des Quellungszustandes der Membran in Wasser in der Weise versucht, daß das Filter nach Tränkung mit 0,1 n $AgNO_3$-Lösung in 0,1 n Ascorbinsäurelösung gebracht wurde.

Durch die spontane Reduktion des Silbers färbte sich das Filter gleichmäßig grau, eine Färbung, die sich auch durch mehrere Tage langes Wässern nicht entfernen ließ, da zumindest ein Teil des durch Reduktion entstandenen Silbers vom Filtergerüst gleichmäßig adsorbiert worden war. Wie das elektronenmikroskopische Bild (Abb. 9) zeigt, sind die Blasenwände relativ dicht mit etwa 0,1 μ großen Ag-Teilchen belegt. Dieser Adsorptionseffekt war besonders charakteristisch für die Oberflächenzone des Filters, während infolge von Diffusionseffekten die Ag-Kristalle an Zahl und Größe nach dem Innern hin abnehmen. Der Durchmesser der Ag-Kristalle im Membraninnern beträgt nur noch etwa

30 mμ, entspricht also einer Aneinanderreihung von etwa 100 Ag-Atomen in einer Raumrichtung. Die Fixierung des Quellungszustandes gelang jedoch nach dieser Methode nicht mit Sicherheit vollständig, so daß diese elektronenoptischen Aufnahmen zur Auswertung für die Porenstatistik nicht mit herangezogen wurden.

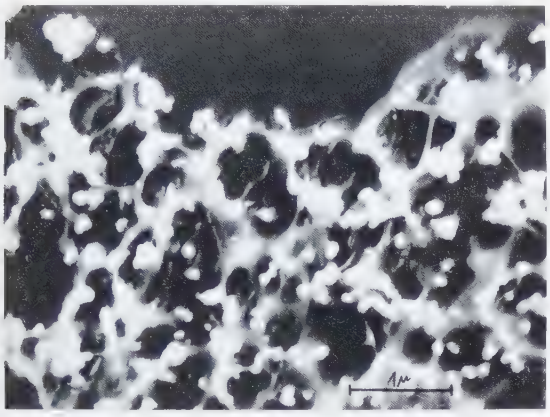


Abb. 9. Silber-Adsorption am Filtergerüst, Unterseite (Vertikalschnitt) el-opt. Vergr. 5000, Ges.-Vergr. 13300

Eine vollständige Fixierung des Quellungszustandes in den Quellungsmitteln Wasser und Äthanol wurde durch Verstopfung des Hohlraumes mit schwerlöslichen Niederschlägen erreicht, die im Membraninnern auf dem Wege der Gegendiffusion erzeugt wurden.

Dazu läßt man solche Ionenarten gegeneinander ins Innere des Filters diffundieren, die beim Zusammentreffen unlösliche Fällungen ergeben, und erhofft entweder eine völlige Verstopfung der Blasen oder doch zumindest eine Stabilisierung ihrer Wandungen durch dichte Belegung mit Kristallen. In beiden Fällen darf man eine Fixierung des Quellungszustandes erwarten. Als wichtige Voraussetzung hierfür ist zu beachten, daß der Niederschlag kein Kristallwasser enthält und auch im Elektronenstrahl beständig ist.

Für die praktische Durchführung der Gegendiffusion ist von größter Bedeutung, daß der Start der beiden Ionensorten gleichzeitig erfolgt, da andernfalls die Fällungen nicht im Filterinnern, sondern auf einer der beiden Außenseiten der Membran entstehen. Daher wurde die von uns früher beschriebene (7) Apparatur zur Gegendiffusion mit horizontaler Anordnung der Membran, welche die Forderung des gleichzeitigen Diffusionsbeginnes nur gelegentlich und zufällig erfüllt, durch die in Abb. 10 wiedergegebene Apparatur mit vertikaler Einspannung des Filters ersetzt.

Die beiden Glasgefäße der zweiteiligen Apparatur wurden mit den geschliffenen Rändern *S* an das Cellafilter *F* gedrückt, wobei zum Schutz der Membran und zur Erhöhung der Dichtigkeit jeweils ein Gummiring zwischen das Filter und den Schliff gelegt wurde. Durch starke Gummiringe wird die Apparatur völlig dicht zusammengepreßt. Dann werden die beiden Elektrolytlösungen durch die oberen Rohransätze *a* gleichzeitig, schnell und gleichmäßig eingefüllt. Die Rohre *b* dienen zum schnellen Entweichen der Luft. Auf diese Weise gelingt der gleichzeitige Start der Ionen für die Gegendiffusion mit Sicherheit, so daß selbst nach tagelangem Stehen keine Fällungen in den Lösungen entstanden.

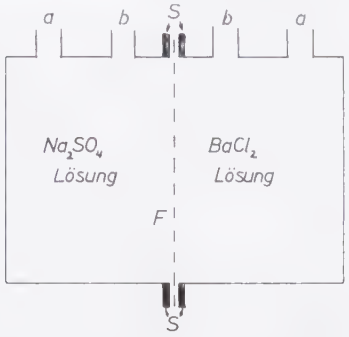


Abb. 10. Apparatur zur Gegendiffusion

Solche Verstopfungs- bzw. Fixierungsversuche wurden im wäßrigen Medium mit $BaSO_4$, AgCl und metallischem Ag durchgeführt. Für die $BaSO_4$-Verstopfung wurden 0,8 n $BaCl_2$- und 0,8 n Na_2SO_4-Lösungen verwendet. Nach dreitägiger Dauer der Gegendiffusion waren die Filter immer noch flexibel. Beim Einbetten in das Acrylatgemisch waren diese Cellafilter – im Gegensatz zu nichtvorbehandelten – nicht glasklar und durchscheinend, sondern milchig weiß, bedingt durch das im Filterinnern befindliche $BaSO_4$.

Um im elektronenmikroskopischen Bild feststellen zu können, von welcher Seite die einzelnen Ionenarten ins Innere diffundiert waren, wurde eine Filterseite folgendermaßen markiert:

Nach beendeter Gegendiffusion wurden die Lösungen ausgegossen, die Gefäße ohne Herausnahme des Filters gespült und dann die „Ba"-Seite mit $AgNO_3$-Lösung, die andere Hälfte mit H_2O gefüllt. Nach 30 min erfolgte wiederum Entleerung, Spülen und Neufüllung mit Ascorbinsäurelösung auf der „Ba"-Seite, mit H_2O in der anderen Hälfte. Infolge der Reduktion färbte sich die Oberfläche der „Ba"-Seite grau und war somit durch adsorbierte Ag-Kristalle markiert, eine Markierung, die über die weitere Präparation und das Schneideverfahren hinweg bis ins elektronenmikroskopische Bild erhalten blieb.

Abb. 11 zeigt die schwach vergrößerte Übersichtsaufnahme eines Vertikalschnittes (elektronenoptische Vergrößerung 200fach), in der die Zone der $BaSO_4$-Fällung und -Verstopfung in einer zu den Filtergrenzflächen parallelen Ebene sowie die infolge der Silbermarkierung dunkler gefärbte Randzone (links im Bild) deutlich sichtbar sind. Bei stärkerer elektronenmikroskopischer Vergrößerung der linken Randpartien erkennt man die am

Filtergerüst adsorbierten Silberkristalle (entsprechend Abb. 9) und die Struktur einer Oberseite. Von dieser Seite her diffundierten die Ba^{2+}-Ionen in das Filter. Auffallend ist die relativ scharfe Abgrenzung der Fällungszone nach dieser „Ba"-Seite hin gegenüber weiterer Beleg für die Qualität und Stabilität der Schnitte. Dieser Schnitt, durch die aufgedampfte SiO-Haut gefestigt, liegt frei und ohne Verwendung des Objektträgernetzes über der Blendenbohrung von 1 mm Durchmesser! Ausschnitte aus der Fällungszone in

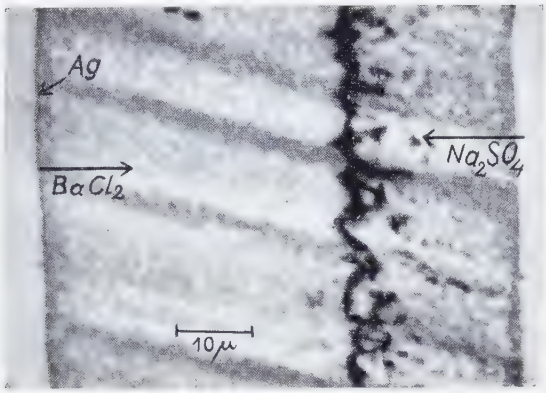


Abb. 11. $BaSO_4$-Verstopfung. Übersichtsaufnahme. Oberseite links (mit Ag markiert). Die dunklen Querstreifen sind leichte Faltungen des Filters. Vertikalschnitt. el-opt. Vergr. 200, Ges.-Vergr. 1000

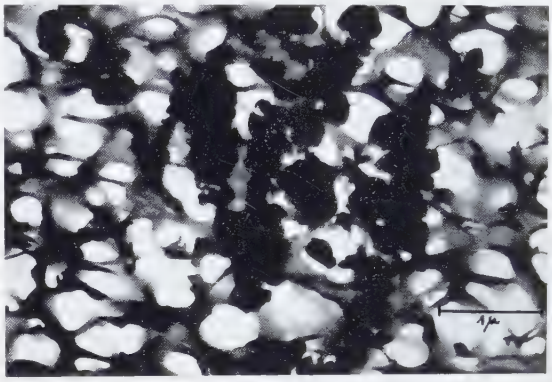


Abb. 13. Teilausschnitt der $BaSO_4$-Verstopfungszone. Vertikalschnitt. el-opt. Vergr. 5000, Ges.-Vergr. 13300

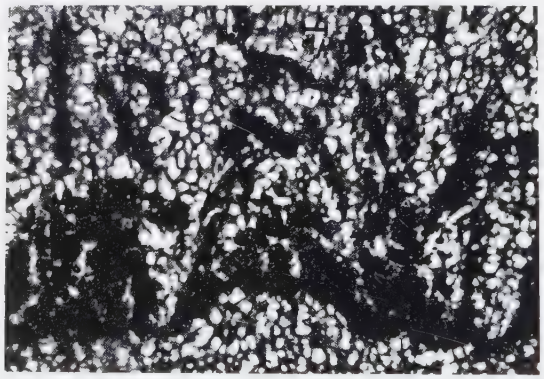


Abb. 12. $BaSO_4$-Verstopfungszone. Vertikalschnitt. el-opt. Vergr. 1600, Ges.-Vergr. 3000

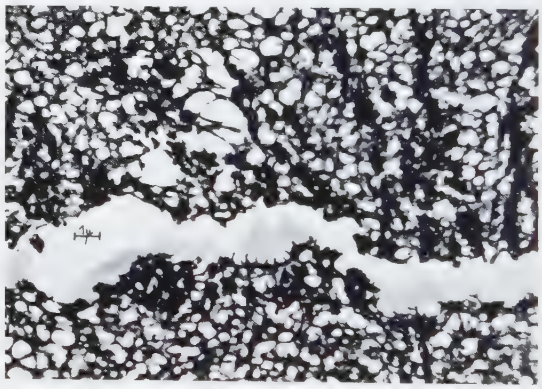


Abb. 14. Herausgebrochene $BaSO_4$-Verstopfungszone. Vertikalschnitt. el-opt. Vergr. 1600, Ges.-Vergr. 3000

der Ausbildung von längeren Ketten und einzelnen Gruppen von Ausfällungen in der „SO_4-Seite", wofür folgende Erklärung plausibel erscheint: Mit beginnender Ausfällung von $BaSO_4$ werden die Durchlässe in der Fällungszone schnell kleiner, so daß eine gewisse Zeit lang nur noch Ba^{2+}-Ionen, nicht aber SO_4^{2-}-Ionen hindurchtreten können, was zu den Fällungsausläufern in der „SO_4-Seite" führt. Schließlich müssen aber die Poren und Durchlässe in diesem Gebiet mit $BaSO_4$ völlig dicht verstopft sein, da der Diffusionsvorgang zum Stillstand kommt und kein weiteres Wachstum der Fällungszone festzustellen ist. Abb. 11 ist übrigens ein stärkerer elektronenoptischer Vergrößerung (1600- bzw. 5000fach) sind in Abb. 12 und 13 wiedergegeben. Zum Unterschied von den hier reproduzierten Bildern waren vielfach an den Rändern der Verstopfungszone Zerreißungen in den Schnittbildern festzustellen, die vermutlich auf die Quellungsänderung im unverstopften Gebiet bei Überführung des Filters von Wasser in Alkohol und Methacrylsäureester zurückzuführen sind. Bei einem der mit $BaSO_4$ verstopften Filter war infolge der starken Diskontinuität das Verstopfungsgebiet sogar stellenweise ganz herausgebrochen (Abb. 14), so daß dieses Präparat zur Ausmessung der Porenflächen der

verstopften Poren nicht verwendet werden konnte.

Für die quantitative Auswertung wurde von der – sicherlich gerechtfertigten – Hypothese ausgegangen, daß in der Fällungszone die Hohlräume der Membran vollständig verstopft waren, d. h., daß die ausplanimetrierte Fläche der $BaSO_4$-Kristallaggregate einer Pore deren Flächengröße im wassergequollenen Zustand entspricht. Die Richtigkeit dieser Annahme wird um so wahrscheinlicher, als die Auswertung der mit anderen Substanzen verstopften bzw. fixierten Cellafilter die gleichen Ergebnisse lieferte.

So wurde nach der gleichen Methode eine Fixierung des Quellungszustandes in Wasser durch Gegendiffusion einer 0,1 n $AgNO_3$-Lösung und einer 0,1 n Ascorbinsäurelösung erreicht. Die nach 24 Stunden gespülten und aus der Gegendiffusionsapparatur herausgenommenen Filter waren einseitig grauschwarz gefärbt, steif und spröde. Beim Überführen in Äthanol und besonders in das Acrylatgemisch rollten sich die Filterstückchen – offenbar infolge Quellungsänderung der unverstopften Zone – stark ein. Beim Schneiden erschien die eine Hälfte des eingebetteten Filters silberglänzend (innerer Silberspiegel). Bei diesem Verfahren wird das Cellafilter offenbar einseitig in breiter Zone mit metallischem Ag verstopft. In der Tat wurde im elektronenmikroskopischen Bild des Schnittes (Abb. 15) eine sehr dichte, auf die eine Filterhälfte beschränkte Verstopfungsschicht gefunden, so daß eine Ausplanimetrierung in der eigentlichen Verstopfungszone unmöglich ist. Nur an den Verstopfungsrändern waren einzelne Ag-Kristalle zu erkennen. Überdies befanden sich vielfach in der nicht verstopften Schicht starke Zerreißungen und rollten sich häufig die Schnitte trotz der SiO-Decke auf dem Objektträger im Elektronenmikroskop zusammen. Wenn man jedoch das polymerisierte Acrylat aus dem Schnitt nicht herauslöst, so kann man zwar wegen der ähnlichen Massendichte des Acrylats und der Zellulose die Filterstrukturen in der unverstopften Zone nicht mehr erkennen, wohl aber heben sich wegen des hohen Atomgewichts des Silbers die Ag-Kristallaggregate von der Umgebung in der Übergangszone deutlich ab (Abb. 16). Sie wurden in gleicher Weise wie die $BaSO_4$-Fällungen für die Porenstatistik vermessen.

Eine dritte Fixierung des Quellungszustandes in Wasser wurde durch Fällung von AgCl im Filterinnern versucht, und zwar durch Gegendiffusion von 0,1 n $AgNO_3$- und 0,1 n NaCl-Lösung im Dunkeln. Als nach 24 Stunden das nun steife und spröde Filter herausgenommen und bei Licht in Wasser gelegt wurde, färbte es sich grau, insbesondere die dem Licht zugekehrte Seite wurde allmählich schwarz bis violett-schimmernd. Beim Überführen in Äthanol und Acrylat erfolgte kein Aufrollen, aber es spalteten sich meistens die eingebetteten Filterstücke parallel zu ihren Grenzflächen in zwei fast völlig getrennte Hälften. Geschnitten wurde stets an einer zusammenhängenden Stelle, um beide Zonen im Schnitt zu erfassen. Vermutlich war zunächst eine Verstopfung des Filters mit AgCl eingetreten. Dann setzte eine photochemische Reduktion von der einen Seite her in einer zur Grenzfläche parallelen Zone ein. Eine Quellungsänderung trat nicht ein, da offensichtlich der Wasserquellungszustand durch Verstopfen mit AgCl in der einen Hälfte,

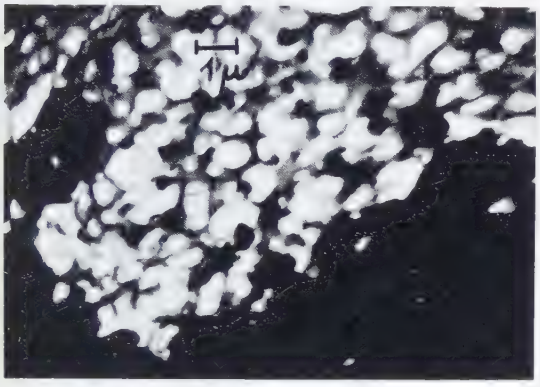


Abb. 15. Grenze der Silber-Verstopfung im Innern. Vertikalschnitt. el-opt. Vergr. 1600, Ges.-Vergr. 5000

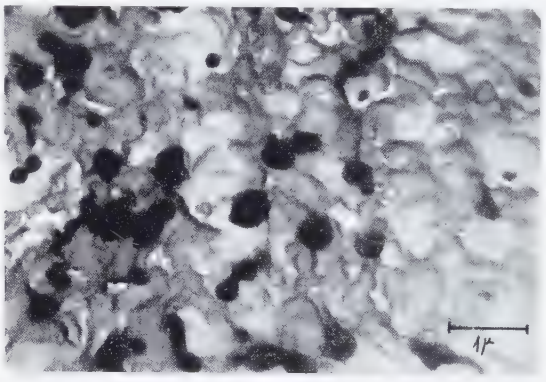


Abb. 16. Silberkristalle am Rande der Fixierungszone. Vertikalschnitt. Einbettungsmittel nicht herausgelöst. el-opt. Vergr. 5000, Ges.-Vergr. 10000

durch Stabilisieren der Streben mit reduziertem Silber in der anderen hinreichend fixiert war. Wie aus den Beobachtungen bei der Einbettung zu erwarten war, zeigten sich im elektronenmikroskopischen Bild zwei deutlich getrennte Zonen. In dem einen Gebiet war das AgCl völlig reduziert worden (Abb. 17). Sämtliche Porenwandungen bzw. Streben

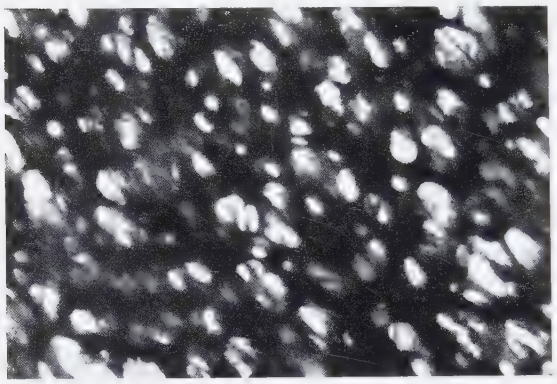


Abb. 17. AgCl-verstopftes Filter. Vertikalschnitt. Durch reduziertes Silber stabilisierte Schicht. el-opt. Vergr. 5000, Ges.-Vergr. 10000

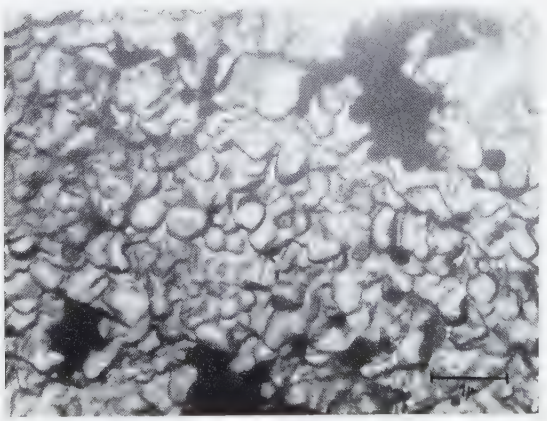
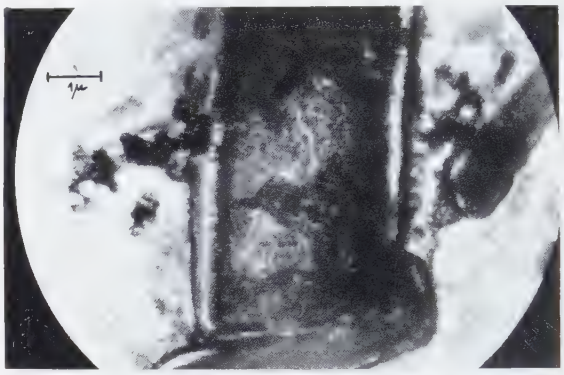


Abb. 18: Innerer SiO-Abdruck eines mit AgCl verstopften Filters. Vertikalschnitt. Die dunklen Stellen: reduziertes Ag und Filterreste. el-opt. Vergr. 5000, Ges.-Vergr. 10000

sind dicht mit kolloidem Silber bedeckt. In diesem Filterteil ist mit Sicherheit eine Fixierung des Quellungszustandes erreicht. Dafür spricht auch das stabile Verhalten der Filter bei der Entwässerung und Einbettung. Daher war auch in diesem Fall eine Ausplanimetrierung für die Erfassung der Porenflächenverteilung sinnvoll und erfolgreich.

Die andere Zone erschien bei Einschalten des Elektronenstrahls zunächst schwarz, da alle Blasen gleichmäßig mit AgCl verstopft waren und daher der Elektronenstrahl über der gesamten Objektfläche völlig absorbiert wurde. Aber schon nach etwa 1 sec „schmolz" die schwarze Fläche schnell in einzelne dunkle Klumpen zusammen, wobei das Filtergerüst mit weggerissen wurde. Trotzdem gelang in diesem Fall die Auswertung mit Hilfe des inneren SiO-Abdruckes (Abb. 18). Die Abb.



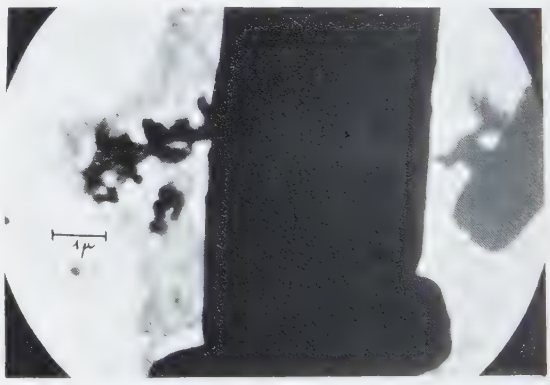


Abb. 19 u. 20. Reduktion eines AgCl-Kristalls durch den Elektronenstrahl. el-opt. Vergr. 5000, Ges.-Vergr. 6700

18 zeigt das Ergebnis folgenden Vorganges: Im ursprünglichen Schnitt waren sämtliche Blasen und Durchlässe mit AgCl verstopft. Die Struktur der Schnittfläche muß sich negativ, nach Art der Oberflächenabdrucke, in der aufgedampften SiO-Haut wiederfinden. Nach Weglösen des Acrylats wurde das AgCl und Filtergerüst im Elektronenstrahl zerstört. Zurück blieb ein „innerer SiO-Abdruck" der durch AgCl-Verstopfung fixierten Filterstruktur im wassergequollenen Zustand. Durch Projektion zahlreicher Aufnahmen nach Art der Abb. 18 konnten die Porenflächenabdrücke vermessen werden. Das Ergebnis dieser Messung dürfte ebenfalls ziemlich zuverlässig sein.

Silberchloridkristalle, die durch Fällung unter den gleichen Konzentrations- und Temperaturverhältnissen in Lösung erzeugt wurden, waren wesentlich größer und dicker als bei der Fällung im Filterinnern (Abb. 19). Aber auch sie werden durch den Elektronenstrahl energisch reduziert, wie die Abb. 20 des gleichen AgCl-Kristalls nach einer Einwirkung des Elektronenstrahls von 20 sec zeigt. Präpariert man die AgCl-Kristalle auf eine Kollodiumfolie, die nicht wie bei den Abb. 19 und 20 mit einer aufgedampften SiO-Schicht vorher verstärkt ist, so wird diese, ebenso wie das Cellafilter, bei der Reduktion des AgCl durch den Elektronenstrahl zerstört.

Die Hohlraumstruktur der Cellafilter im wassergequollenen Zustand konnte also durch 4 verschiedene Fixierungsarten quantitativ erfaßt werden:

1. Ausmessung der $BaSO_4$-Kristallaggregate bei der $BaSO_4$-Verstopfung.
2. Ausmessung der Ag-Kristallaggregate bei der Ag-Verstopfung.
3. Ausmessung der Poren der Reduktionszone bei der AgCl-Verstopfung, in der die Wandungen mit Ag stabilisiert waren.
4. Ausmessung von Porenabdrucken der AgCl-Verstopfung.

Alle 4 Methoden ergaben bei der Auswertung für die Porenstatistik gute Übereinstimmung, so daß die zunächst hypothetischen Voraussetzungen, unter denen die Vermessungen erfolgten, als richtig erwiesen sein dürften.

2. Quellung in Äthanol und Benzol

Bei der Untersuchung des Quellungszustandes in Äthanol und Benzol gelang es nur im Fall des Äthanols, eine Fixierung durch Fällung zu erzielen, und zwar durch Fällung von PbS. Die Cellafilter wurden zunächst von Wasser über mehrere Wasser-Äthanol-Gemische in reines Äthanol überführt. Für die Gegendiffusion wurden frisch angesetzte, gesättigte Lösungen von $Pb(NO_3)_2$ und Na_2S in Äthanol verwendet. Die Filter färbten sich schnell dunkelgrau. Bei der geringsten Erschütterung trat jedoch, meist in der Bleisalzlösung, eine Fällung auf. Nur in einem Fall ist es gelungen, beide Lösungen über mehrere Stunden klar zu halten, so daß nur dieses Filter dann weiter untersucht wurde.

Durch die geringe Konzentration der Elektrolyte in den alkoholischen Lösungen erhält man offenbar nicht wie in Wasser eine völlige Ausfüllung der Blasen. Vielmehr werden nur die Wände der Hohlräume bedeckt und die Durchlässe verstopft. Bei vorsichtiger Behandlung des Filters dürfte jedoch auch so der Quellungszustand fixiert sein, vorausgesetzt, daß bei der weiteren Präparation bis zum Aufdampfen der SiO-Haut auf den Schnitt die PbS-Kristalle auf dem Filtergerüst erhalten bleiben. In der Tat waren im elektronenmikroskopischen Bild (Abb. 21) die Abdrücke der PbS-Kristalle deutlich zu erkennen. Die Kristalle selbst dürften beim Herauslösen des Einbettungsmittels herausgewaschen sein. Die Ausmessung der Poren erfolgte wie beim unverstopften Filter. Sie wird aber erst dann sinnvoll, wenn ihre Ergebnisse mit denen anderer Methoden übereinstimmen, da die bloße Belegung der Blasenwände mit Kristallen eine Fixierung nicht mit Sicherheit garantiert.

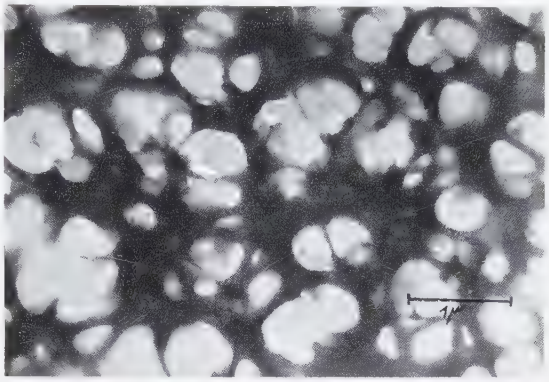


Abb. 21. PbS-verstopftes Filter. Vertikalschnitt. An den Blasen- bzw. Durchlaßwänden die SiO-Abdrücke der herausgespülten PbS-Kristalle. el-opt. Vergr. 5000, Ges.-Vergr. 13300

Andere Verstopfungen konnten in Äthanol nicht erzeugt werden. In Benzol gelang es in keinem Fall, Niederschläge im Filterinnern zu erhalten. Bei diesen beiden Quellungsmitteln konnte jedoch eine andere Fixierungsart mit Erfolg durchgeführt werden, die sich auf wassergequollene Filter nicht anwenden ließ. Es wurde nämlich gefunden, daß man die mit Äthanol bzw. Benzol durchtränkten Filterstücke direkt in bereits weitgehend vorpolymerisiertes, hochviskoses Acrylatgemisch einbetten kann, ohne daß die Polymerisation dadurch gestört wird. Eine Quellungsänderung durch das zähflüssige Polymerisat findet nicht statt, da bei Variation der Vorpolymerisationszeiten die gleichen Ergebnisse bei den Porenvermessungen erhalten wurden, die im Fall des äthanolgequollenen Filters auch mit der Auswertung des PbS-Verstopfungsversuches übereinstimmen.

Auswertung der Meßergebnisse; Porenstatistik

Zur Auswertung wurden von jedem der untersuchten Filter Aufnahmen von 3–4 verschiedenen, beliebigen Stellen der Innen-

struktur herangezogen und auf definierten Flächenstücken sodann die Porenquerschnitte gemessen. Diese Einzelmessungen wurden zusammengefaßt, so daß von jedem Filter insgesamt eine Fläche der Größenordnung 200 μ^2 erfaßt wurde. Bemerkenswerterweise ergaben sich bei diesen Superpositionen keine wesentlichen Verschiebungen der Verteilungen. Trotzdem erschien es sicherer, größere Zahlen (etwa 600–750 Poren) als Grundlagen der Statistik zu nehmen. Bei der Bewertung des gesamten Zahlenmaterials ist zu beachten, daß die gefundene statistische Verteilung der Porenflächen sich stets nur auf einen im Verhältnis zum Gesamtfilter äußerst kleinen Flächenausschnitt des Filters bezieht. Wegen der Homogenität der Filter dürfte aber dennoch die Statistik des Ausschnitts im großen und ganzen das Verhalten des gesamten Filters richtig wiedergeben,

Da das gesamte statistische Zahlenmaterial für die 9 ausgewerteten, in verschiedener Weise präparierten Filter nicht wiedergegeben werden kann, sei hier nur als Beispiel das Ergebnis der Auswertung eines Filters (Quellungszustand im Acrylatgemisch) in Tab. 2 angeführt. In Spalte 1 steht die Klasseneinteilung. Die Zahlen der Spalte 2 geben an, wieviel Poren eine Querschnittsfläche besitzen, die zwischen den in Spalte 1 angegebenen Grenzen liegt. Spalte 3 enthält die Porenanzahl jeder Klasse in Prozent der Gesamtzahl. In Spalte 4 stehen die fortschreitenden Summen der Porenanzahlen, während die Werte der Spalte 5 diese Summen in Prozent der Gesamtporenzahl wiedergeben.

Für einen anderen Quellungszustand – Wasserquellung, durch $BaSO_4$-Verstopfung fixiert – ist das Ergebnis der Vermessung in Abb. 22 graphisch dargestellt. Hier ist die prozentuale Porenanzahl der einzelnen Klassen gegen die Porenflächen (Zahlen der Spalte 3 gegen die der Spalte 1) als Treppenpolygon in Kurve 1 gezeichnet. Entsprechende Kurven wurden für jeden Quellungs-

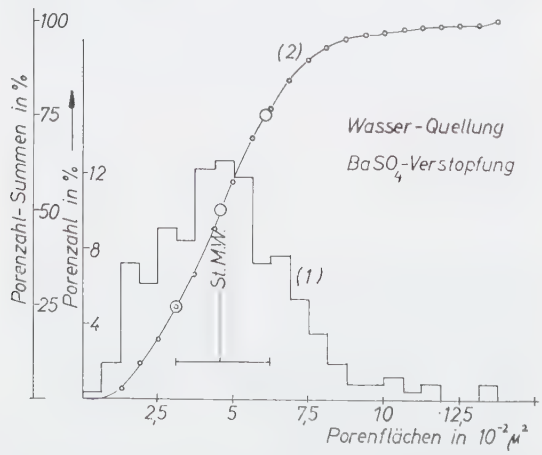


Abb. 22. Graphische Darstellung der statistischen Auswertung (Beispiel: Wasser-Quellung, $BaSO_4$-Verstopfung). Kurve 1: Porenflächen-Verteilung; Kurve 2: Integralkurve von 1; St. M. W. = statistischer Mittelwert

Tabelle 2

Filter ohne Vorbehandlung (unverstopft, normal entwässert und eingebettet) (Acrylatquellung)

Porenfläche in 10 $^{-2}$ μ^2	Zahl der Poren	Zahld. Poren in % der Gesamtzahl	Summe der Porenzahlen	Summen-%
0 – 0,625	38	5,33	38	5,33
0,625– 1,25	92	12,89	130	18,25
1,25 – 1,875	99	13,85	229	32,19
1,875– 2,5	88	12,32	317	44,40
2,5 – 3,125	62	8,21	379	53,1
3,125– 3,75	40	5,61	419	58,75
3,75 – 4,375	45	6,31	464	65,0
4,375– 5,0	38	5,32	502	70,04
5,0 – 5,625	35	4,81	537	75,30
5,625– 6,25	25	3,06	562	78,7
6,25 – 6,875	17	2,39	579	81,1
6,875 - 7,5	20	2,81	599	84,0
7,5 – 8,125	9	1,26	608	85,2
8,125- 8,75	12	1,68	620	87,1
8,75 – 9,375	6	0,84	626	87,8
9,375–10,0	4	0,56	630	88,3
10,0 –10,625	6	0,84	636	89,2
10,625–11,25	11	1,54	647	90,7
11,25 –11,875	7	0,98	654	91,7
11,875–12,5	6	0,84	660	92,6
12,5 –13,125	2	0,28	662	92,8
13,125–13,75	5	0,70	667	93,5
13,75 –14,375	3	0,42	670	94,0
14,375–15,0	2	0,28	672	94,4
15,0 –15,625	6	0,84	678	95,1
15,625–16,25	2	0,28	680	95,5
16,25 –16,875	5	0,70	685	96,2
16,875 17,5	2	0,28	687	96,5
17,5 –18,125	0			
18,125–18,75	3	0,42	690	96,8
18,75 –19,375	1	0,14	691	97,0
19,375–20,0	0			
20,0 –20,625	0			
20,625–21,25	3	0,42	694	97,3
21,25–21,875	2	0,28	696	97,7
21,875 22,5	0			
22,5 –23,125	0			
23,125–23,75	0			
23,75 –24,375	3	0,42	699	98,0
24,375–25,0	0			
25,0 –25,625	4	0,56	703	98,6
25,625–26,25	1	0,14	704	98,8
26,25 –26,875	1	0,14	705	99,0
26,875–27,5	0			
27,5 –28,125	0			
28,125–28,75	1	0,14	706	99,2
28,75 –29,375	0			
29,375–30,0	1	0,14	707	99,3
30,0 –30,625	3	0,42	710	99,6
30,625–31,25	0			
31,25 –31,875	1	0,14	711	99,7
31,875–32,5	1	0,14	712	99,8
32,5 –33,125	0			
33,125–33,75	0			
33,75 –34,375	1	0,14	713	100,0

zustand und jede Fixierungsart erhalten. Die Daten der Tab. 2 wie auch der Kurvenverlauf in Abb. 22 zeigen, daß statistische Porenverteilungen vorliegen und daß es wenig sinnvoll ist, von einem mittleren Porenradius zu sprechen. Trotzdem besteht zur Charakterisierung der Cellafilter und ihrer verschiedenen Quellungszustände ein Bedürfnis nach einer zahlenmäßigen Kennzeichnung der Porenverteilung. Solche statistischen Parameter müssen eine Zentraltendenz sowie eine mittlere Abweichung vom Zentralwert wiedergeben. Normalverteilungen, z. B. Gaußsche Glockenkurven, aus denen solche Parameter leicht abgelesen werden können, liegen hier nicht vor, wie man schon an der Unsymmetrie des Polygonzuges erkennt und wie auch eine Übertragung der Tabellenwerte (Spalte 3 gegen Spalte 1) auf Wahrscheinlichkeitsnetze zeigt. Das arithmetische Mittel der Porenflächen kommt nicht in Betracht, da die überall auftretenden einzelnen, extrem großen Werte das Bild verfälschen. Die letzteren entstehen wahrscheinlich – zumindest zum Teil – durch den Schneidevorgang. Stellenweise werden mehrere, sich berührende Vakuolen so geschnitten, daß nur noch ein zusammenhängendes, relativ großes Loch zu sehen ist, welches daher nicht als einzelner Durchlaß gewertet werden kann. Die Zahl solcher, durch die Herstellung der Präparate bedingten Verfälschungen ist aber prozentual gering und fällt bei der statistischen Auswertung kaum ins Gewicht. Überdies ist bei der praktischen Verwendung der Filter die große Zahl der engen Durchlässe entscheidend.

Für die Ermittlung sinnvoller statistischer Parameter (10) wurden die Integralkurven der Polygonzüge durch Auftragung der Porenzahlsummen in Prozent (Zahlen der Spalte 5) gegen die Porenflächen (Werte der Spalte 1) graphisch dargestellt, von denen auch eine als Beispiel in Abb. 22 als Kurve 2 wiedergegeben ist. Aus dieser Integralkurve wurden als „statistischer Mittelwert" derjenige Flächenwert abgelesen, welcher dem 50%-Wert der Summenprozente entspricht, sowie als „Schwankungen" diejenigen Porenflächengrößen, welche den 25%- und 75%-Werten der Summenprozente zugehören, in Kurve 2 der Abb. 22 markiert durch Kreise. In Abb. 22 sind die statistischen Parameter in graphischer Darstellung, Mittelwert als senkrechter Strich, Schwankungsbreite durch horizontalen Strich eingezeichnet.

Das Ergebnis der statistischen Auswertungen zeigen für alle Quellungsmittel und alle Fixierungsarten Tab. 3 und Abb. 23. Außer den statistischen Mittelwerten der Porenflächen und Streuungsbreiten enthält Tab. 3 in der letzten Spalte die „mittleren Porenradien", die unter Idealisierung auf kreisförmige Porenflächen aus den statistischen Mittelwerten berechnet sind. Die letzteren haben zwar keine große Bedeutung als Kennzahl der Membran, können jedoch als Vergleichszahlen für physikalische Messungen nach der Durchströmungsmethode dienen.

Aus Tab. 3 und Abb. 23 sind die unterschiedlichen Quellungszustände der Cellafilter in den verschiedenen Quellungsmitteln einwandfrei zu entnehmen. Die statistischen Mittelwerte der Porenverteilungen fallen für die Quellung in Benzol und im Acrylatgemisch praktisch zusammen, während demgegenüber in Äthanol und in noch stärkerem

Tabelle 3

Statistische Auswertung der Porenflächen-Verteilung

Quellungszustand und Fixierungsart	Porenflächen in $10^{-2}\mu^2$ Streuung: 25%-Wert	75%-Wert	statistischer Mittelwert (50%-Wert)	Mittel d. statist. Mittelw.	Mittlerer Porenradius in mμ
Acrylat-Gemisch	1,55	5,57	2,85	2,85	95
Benzol					
1h Vorpolymerisation	1,58	4,33	2,70	2,73	93
3h Vorpolymerisation	1,56	4,77	2,76		
Äthanol					
3h Vorpolymerisation	2,59	5,75	3,89	3,76	109
PbS-Verstopfung	1,76	4,88	3,62		
Wasser					
AgCl-Verstopfung	3,72	5,74	4,88	4,85	124
AgCl-Verstopfung SiO-Abdruck	3,61	5,40	4,72		
Ag-Fixierung	4,28	7,00	5,13		
$BaSO_4$-Verstopfung	3,15	6,12	4,65		

Tabelle 4

Quellungszustand und Fixierungsart	Zahl der vermessenen Poren (n)	Vermessene Filterfläche (F) in μ^2	spezifische Porenanzahl (n/F)	Gesamtfläche vermess. Poren f in μ^2	Gesamtporenfläche in % der Filterfläche
Acrylat-Gemisch	713	210,2	$3{,}39 \cdot 10^8$	35,98	17,1%
Benzol					
1 h Vorpolymerisation	749	220,0	$3{,}40 \cdot 10^8$	35,59	16,6%
3 h Vorpolymerisation	739	220,2	$3{,}35 \cdot 10^8$	36,15	16,4%
Äthanol					
3 h Vorpolymerisation	690	218,1	$3{,}16 \cdot 10^8$	40,11	18,4%
PbS-Verstopfung	675	214,9	$3{,}14 \cdot 10^8$	34,56	16,3%
Wasser					
AgCl-Verstopfung	434	150,3	$2{,}89 \cdot 10^8$	25,42	16,9%

Ausmaß in Wasser eine wesentliche Vergrößerung des Porenflächen-Mittelwertes festzustellen ist. Diese Ergebnisse stehen in völliger Übereinstimmung mit den makroskopischen (lichtmikroskopischen) Beobachtungen der Tab. 1. Demzufolge ist die elektronenmikroskopische Strukturaufklärung einer Membran für Ultrafiltration nur dann sinnvoll, wenn das Filter nicht isoliert vom Quellungsmittel betrachtet wird. Der Quellungszustand des Filters ist entscheidend für die Verteilung seiner Porenflächen und damit für die praktische Wirksamkeit.

In Tab. 4 sind noch einige weitere, wichtige Daten wie die spezifische Porenzahl (Porenanzahl pro Quadratzentimeter Filterfläche) und die prozentuale Porenfläche für die verschiedenen Quellungsmittel auf Grund unserer Vermessungen angegeben.

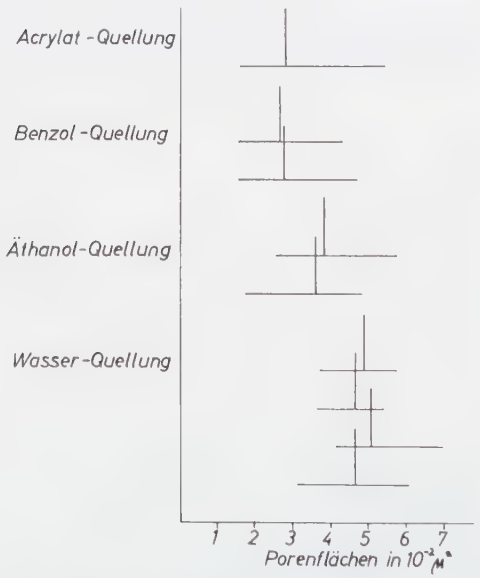


Abb. 23. Statistische Mittelwerte und Streuungen der Porenflächen in verschiedenen Quellungsmitteln

Wie Tab. 4 zeigt, sinkt mit zunehmender Aufweitung des Hohlraumgefüges vom Methacrylsäureester-Gemisch und Benzol über Äthanol zum Wasser hin die spezifische Porenanzahl ab, während das Verhältnis Gesamtporenfläche zur Filterfläche praktisch konstant bleibt.

Wir danken dem Verband der Chemischen Industrie – Fonds der Chemischen Industrie – für die finanzielle Unterstützung. Unser besonderer Dank gilt dem Herrn Präsidenten der Biologischen Bundesanstalt Braunschweig-Gliesmarode, Herrn Professor Dr. Richter und dem Direktor des dortigen Instituts für Virusforschung, Herrn Regierungsrat Dr. Bode sowie Herrn Dr. Brandes vom gleichen Institut dafür, daß uns dort Arbeitsplatz, Elektronenmikroskop und Ultramikrotom zur Verfügung gestellt wurde.

Zusammenfassung

Die elektronenmikroskopische Untersuchung von in verschiedener Weise präparierten Dünnschnitten gestattet folgende Aussagen über die Hohlraumstruktur:

Cellafilter sind polydisperse Schaumporensysteme, ihre Bauelemente sind Blasen oder Poren verschiedener Größe, die an den gemeinsamen Berührungsstellen aufgeplatzt sind. Die so entstandenen Durchbrüche sind entscheidend für den Materietransport durch das Gesamtsystem. In der Innenzone herrscht eine „statistische Homogenität", d. h., die Unregelmäßigkeiten im Gefüge werden durch die große Zahl der Blasen und Durchbrüche ausgeglichen. So erfolgt z. B. eine Diffusion von Ionen durch das Innengerüst sehr gleichmäßig.

Die Grenzflächen der Cellafilter sind unterschiedlich ausgebildet. Während die „Oberseite" eine zusammenhängende Haut mit im Vergleich zur Innenzone relativ wenigen, aufgeplatzten Durchbrüchen darstellt, entspricht die „Unterseite" dagegen weitgehend der Innenstruktur. Dadurch wird eine gewisse Zweiseitigkeit im Verhalten der Membranen wahrscheinlich, und sind Oberflächenabdrucke zur Charakterisierung der Gesamtstruktur der Cellafilter nur bedingt geeignet.

Beim Austrocknen der Cellafilter wird ihre Normalstruktur zerstört unter starker Aufweitung der Blasen infolge Schrumpfung und Aufreißen der Gerüstsubstanz.

Die modellmäßigen Voraussetzungen, die den meisten physikalischen Untersuchungsmethoden zugrunde

liegen, sind für die Cellafilter nur sehr unbefriedigend erfüllt, was bei einer Bewertung dieser Methoden in Betracht gezogen werden muß.

Die Poren- oder Blasenflächen sind nicht von einheitlicher Größe, sondern treten vielmehr in statistischer Verteilung auf. Nur statistische Durchschnittswerte, besser noch die Verteilungskurven, kennzeichnen die Struktur und das Verhalten der Cellafilter hinreichend genau. Der „mittlere Porenradius" ist für diesen Zweck eine ziemlich bedeutungslose Zahl.

Das Hohlraumvolumen bzw. die statistischen Porenflächenverteilung ist vom jeweiligen Quellungsmittel stark abhängig, und zwar nimmt die Quellung der Cellafilter ab, wenn man sie von Wasser über Äthanol in Benzol bzw. Acrylatgemisch überführt. Das drückt sich in einer quantitativ feststellbaren Verkleinerung der Porenflächen aus.

Im einzelnen ergeben sich folgende statistische Mittelwerte für die Porenflächen in den untersuchten Medien:

Quellungsmittel: Wasser $4{,}85 \cdot 10^{-2}\,\mu^2$, Äthanol $3{,}76 \cdot 10^{-2}\,\mu^2$, Benzol $2{,}73 \cdot 10^{-2}\,\mu^2$, Acrylatgemisch $2{,}85 \cdot 10^{-2}\,\mu^2$.

Die Werte für die spezifischen Porenzahlen - Porenanzahl pro Quadratzentimeter - ändern sich im umgekehrten Sinn: Wasser $2{,}89 \cdot 10^8$, Äthanol $3{,}15 \cdot 10^8$, Benzol $3{,}37 \cdot 10^8$, Acrylatgemisch $3{,}39 \cdot 10^8$.

Auf Grund dieser Ergebnisse kann die Untersuchung derartiger Hohlraumsysteme im trockenen, nicht gequollenen Zustand die praktischen Gegebenheiten nicht richtig charakterisieren.

Schrifttum

1) Spandau, H., Angew. Chem. **63**, 41 (1951).
2) Spandau, H., Monographien zu „Angewandte Chemie" und „Chemie-Ingenieur-Technik", Nr. 63 (Weinheim 1951).
3) Spandau, H. u. E. Brunneck, Angew. Chem. **65**, 183 (1953).
4) Helmcke, J. G., Optik **10**, 147 (1953); Zbl. Bakt. I **159**, 308 (1953); Kolloid-Z. **135**, 29 (1954); **135**, 101 (1954).
5) Maier, K. H. und H. Beutelspacher, Kolloid-Z. **135**, 10 (1954).
6) Henneberg, G. und B. Haagen-Crodel, Zbl. Bakt., Parasitenk., Inf.-Kr. Hyg. I, **161**, 314 (1954).
7) Spandau, H. und U. E. Zapp, Kolloid-Z. **137**, 29 (1954).
8) Newman, S. B., E. Borysko und M. Swerdlow, Science (Lancaster Pa) **110**, 66 (1949).
9) Latta, H. und J. F. Hartmann, Proc. Soc. Eptl. Biol. Med. **74**, 136 (1950).
10) Vgl. hierzu: G. Herdan, Small Particle Statistics (Amsterdam, Houston, New York, Paris 1953).

From the University of Southern California School of Medicine Los Angeles, Calif. (USA)

Relationship of Pedersen's X-Protein to the Protein Complex in Undiluted Blood Serum*)

By Eloise Jameson, Harry N. Barnet and Helios J. Hernandez

With 2 figures

(Received June 16, 1956)

Introduction

In Pedersen's (1) ultracentrifugal studies of serum, he found that in addition to the normal albumin and globulin constituents in high serum concentration, there is a variable constituent which he termed X-protein, whose composition varies with the density of the centrifugal solution. From consideration of partial volume and analyses, he concluded that the complex is made up of albumin, beta globulin and serum lipids (with some carbohydrate).

The purpose of this investigation is to bring further evidence in support of this conclusion and to relate the X-protein found centrifugally to the protein complex in undiluted serum identified electrophoretically by the authors (2).

Our electrophoretic studies of blood serum show a beta globulin and albumin complex, apparently bound together by some cementing substance which is destroyed or rendered ineffective by dialysis and dilution.

In the present work, Pedersen's X-protein has been isolated and found to be composed of two distinct parts, *A* and *B*. Both have been studied electrophoretically. Both had a negligible mobility at p_H 7 until dialyzed. Dialysis showed that these were different complexes.

Experimental Methods

Fresh normal human blood serum was obtained and used for the separation of X-proteins with a Spinco preparative ultracentrifuge[1]). The procedure used was that of Pedersen (1) but modified by using a sucrose layer at the top of the serum. This permitted the X-protein complex layer to be completely separated from the serum by levitation through the sucrose and avoids any possible contamination of the X-protein by the protein components of the serum. Twelve mls. of the $MgSO_4$-serum mixture (sp. gr. 1.26, p_H 7) were carefully layered beneath a sucrose solution (approximately 1.5 mg.) of a sp. gr. of 1.08. This completely filled the plastic tubes. A refrigerated run (1–2° C) of 12 hours at 40,000 rpm with an average centrifugal force of 105,000 times gravity was sufficient to separate the X-proteins

*) This paper was presented at the Colloid Division of the American Chemical Society in the section held as a memorial to Dr. James W. McBain.

[1]) We wish to express our appreciation to Dr. John W. Mehl for the use of the Spinco ultracentrifuge.

completely from the serum mixture as layers above the sugar solution. Other runs up to 20 hours were made without any substantial increase in the amount of X-proteins. Under these conditions a more definite boundary was obtained between sugar solution and the X-protein (*A*), the brown top layer. It was carefully removed by touching the surface with capillary tubes avoiding any possible mixing or contamination. The more dense (*B*), a yellow liquid extending a little into the sugar solution, was then removed in a similar manner. Portion *A* measured approximately 0.1 to 0.2 mls; portion *B* about 0.5 mls. of X-protein per tube. The disposition of the layers is shown in Fig. 1.

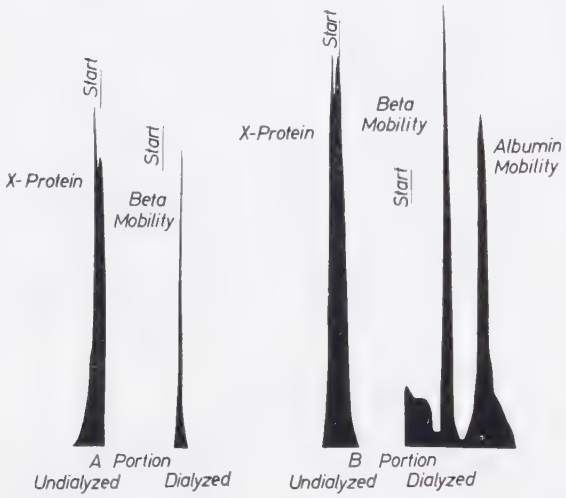


Fig. 1. Diagrammatic sketch of centrifuge tubes before and after ultracentrifugation

Two consecutive ultracentrifugal runs on the same serum were made in an attempt to increase our yield of X-protein. First, the $MgSO_4$-serum mixture was placed in 38 ml. tubes in the larger head without the sucrose layer and run for 16 hours at 30,000 rpm. The X-protein layer, plus some of the $MgSO_4$-serum mixture, was then removed and used to underlay the sucrose solution in a 13 ml. tube. This material was then spun at 40,000 rpm for 13 hours under refrigeration.

The brownish yellow liquid which sometimes solidifies was observed on top of a lighter yellow liquid. Each layer was removed separately as before. The two layers were found to be electrophoretically different.

When the time of centrifugation was shortened to about 3 hours, only the brownish liquid layer completely separated from the serum above the sucrose solution. The *B* layer appeared as a band in the middle of the sucrose solution. The two layers had different densities.

Experimental Results

The results are shown in Fig. 2 which represents the electrophoretic patterns before and after dialysis.

Before dialysis both *A* and *B* showed negligible mobilities at p_H 7. After dialysis *A* showed a mobility of beta lipo-protein. The *B* portion shows dissociation into three proteins, one having an albumin mobility, one a beta mobility and another a gamma mobility.

As a check against the possibility of an albumin contamination of the X-protein in the *B* layer, a 6% albumin solution was overlaid with the sucrose solution using techniques identical with those used in previous runs. After a five hour run, the top half ml. of material was removed. Electrophoretically and chemically the tests for albumin were negative. In addition, a 1% albumin in sucrose solution was run electrophoretically to check the effect of sucrose. The albumin separated out completely from the sucrose solution, the latter making an immobile boundary.

As a further investigation of these X-proteins, portion *A* was mixed with a 6% solution of albumin. The mobility of the albumin was decreased by the beta lipo-protein present in *A*, to two-thirds of its original mobility. A similar decrease in mobility of albumin to five-sixths of its original value occurred when the X-protein from *A* was added to normal serum.

Discussion

The photographs show definitely that dialysis has caused a breakdown in both portions, resulting in the separation of the protein constituents. It would appear that dialysis has dissociated the binding material.

The fact that the mobility of the albumin is reduced when it is added to the beta lipoprotein (*A* layer) indicates that some sort of combination has taken place between the two.

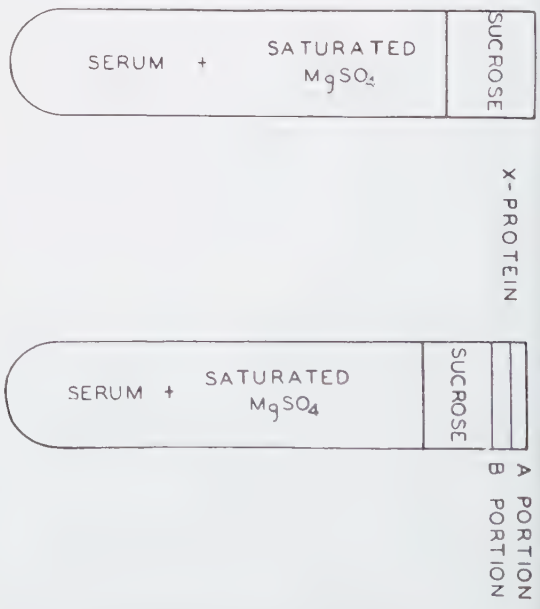


Fig. 2. Electrophoretic patterns of X-proteins *A* and *B* before and after dialysis

In the electrophoresis of undiluted serum already mentioned, most of the albumin showed its characteristic mobility, though another smaller portion of the albumin appeard to lose its mobility in the immobile complex. It seems likely that the albumin in the X-protein of layer *B* may be held in a similar but not necessarily identical complex. Both the beta lipo-protein and the complex must have specific gravities of less than 1.08, the specific gravity of the sucrose used. The beta lipo-proteins in the literature have been reported to have specific gravity of 1.04 [Pedersen (1) and Oncley (3)] while that of the complex *B* reported in this study falls between 1.04 and 1.08, very close to 1.08.

Summary

1. Two layers containing lipo-protein have been separated from human serum by centrifugation.

2. In both types of X-protein thus separated, a cementing substance appears to be present which nullifies the natural charges on the proteins.

3. This binding material is removed by dialysis from X-protein as well as from the naturally occurring complexes found in serum.

Acknowledgements

1. We wish to thank the Allan Hancock Foundation sincerely for the use of their generous facilities.

2. We would like to also acknowledge the able assistance of Dr. Evelyn Laing McBain.

Abstract

The present investigation is an electrophoretic study of X-protein obtained by separation from blood serum by ultracentrifugation.

It has been found that the X-protein of Pedersen, as well as the complexes of undiluted serum are both dissociated by dialysis and dilution. It is suggested that these latter act on the binding material which is responsible for holding the proteins in complex association.

Zusammenfassung

Die vorliegende Untersuchung ist eine elektrophoretische Studie des X-Proteins, das durch Abtrennung von Blutserum durch Ultrazentrifugierung erhalten wurde.

Sowohl das X-Protein von Pedersen wie auch die Komplexe des unverdünnten Serums werden beide dissoziiert durch Dialyse und Verdünnung. Es ist anzunehmen, daß diese letzteren Maßnahmen auf das bindende Material wirken, welches dafür verantwortlich ist, die Proteine in komplexer Assoziation zu halten.

References

1) Pedersen, K. O., Ultracentrifugal Studies on Serum and Serum Fractions (Uppsala 1945).

2) Jameson, E. and H. N. Barnet, Kolloid-Z. **150**. 1 (1957).

3) Oncley, J. L., G. I. Scatchard and A. J. Brown, J. Phys. & Coll. Chem. **51**, 184 (1947).

Aus dem Laboratoire de Biophysique, Université de Genève und dem Institut de Physiologie, Université de Fribourg (Schweiz)

Morphologie von Leberglykogen

Von W. Arber, E. Kellenberger und L. Laszt

Mit 4 Abbildungen in 7 Einzeldarstellungen

(Eingegangen am 29. Juli 1956)

Das Glykogen ist ein stark verzweigtes Polysaccharid, das aus mehreren tausend Glukosemolekülen aufgebaut ist. Diese Makromoleküle wurden von Staudinger et al. (1) als annähernd kugelig angesehen. Zur selben Annahme gelangte auch K.-H. Meyer (2) durch seine Versuche über den enzymatischen Abbau des Glykogens. Dagegen ergaben Ultrazentrifugen-Experimente von Bridgman (3) und Chargaff u. Moore (4) Formfaktoren, die auf langgestreckte, ellipsoide Partikel schließen ließen, deren Längsachse 40- resp. 11mal den Durchmesser ausmacht.

Obzwar Makromoleküle dieser Größe elektronenmikroskopisch sichtbar gemacht werden können, haben die bisherigen Untersuchungen keine befriedigenden Resultate ergeben. Bereits 1940 haben Husemann u. Ruska (5) im Elektronenmikroskop sehr kontrastarme runde Gebilde von 5—15 mμ Durchmesser erhalten. Sie schlossen daraus, daß die Struktur des Glykogens sehr locker sein muß. Ähnliche Bilder erhielt auch v. Ardenne (6). Durch Anfärben mit Jodbenzoyl konnte der Kontrast verbessert werden (7). Da jedoch damals die Schrägbedampfung (Beschattung) (8) noch nicht bekannt war, konnten Ruska und Husemann über die Abflachung der Partikel nichts aussagen.

Wir zeigen in dieser Arbeit, daß durch die üblichen Präparationsmethoden die Glykogenpartikel in der Tat äußerst stark abgeflacht werden. Nach den Untersuchungen von Anderson (9) ist die Oberflächenspannung verantwortlich für diese Erscheinung. Eine von diesem Autor (10) entwickelte Methode sowie die Methode von Williams (11) für das Gefriertrocknen gestattet die Oberflächenspannung auszuschalten. Wir haben im folgenden diese letzte Methode angewendet, die erlaubt, die Glykogenpartikel als räumliche Gebilde darzustellen.

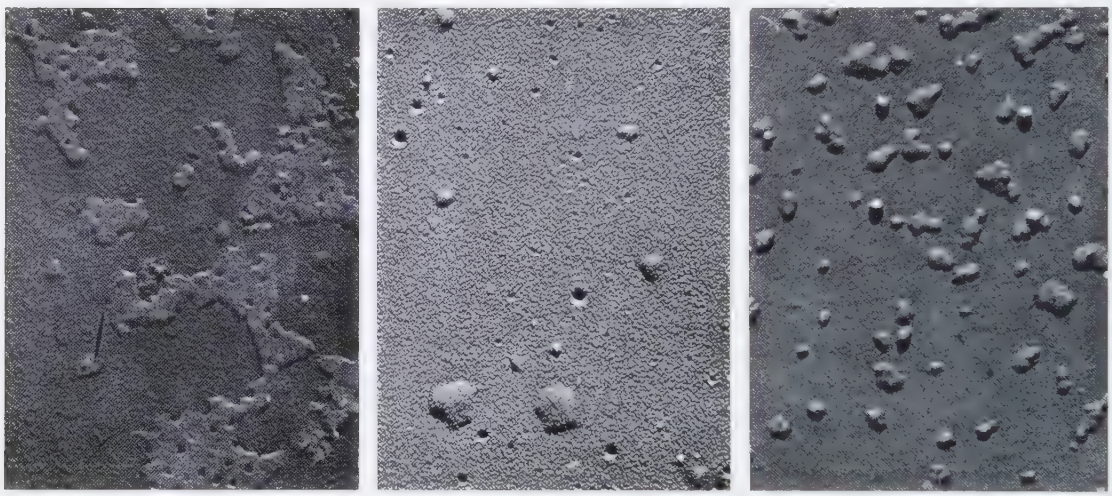
Material und Methoden

Als Ausgangssuspension für die Präparatenherstellung dienten uns wäßrige Lösungen von Leberglykogen, welches wir, wie in einer früheren Arbeit beschrieben (12), aus normalen und diabetischen Ratten isolierten, die 24 Stunden hungerten und dann, $3^1/_2$ Stunden vor der Leberentnahme, gemischtes Futter erhielten. Beim Glykogen vom normalen Tier handelt es sich prinzipiell um 2 verschiedene Fraktionen verschiedener Teilchengröße: a) *l*-Glykogen mit Sedimentationskonstanten S_{20} zwischen 103 und 171 und b) *s*-Glykogen mit S_{20} zwischen 700 und 1060 (12).

Für die elektronenmikroskopischen Untersuchungen haben wir folgende Präparationsmethoden benutzt:

a) Auftrocknen der wäßrigen Lösung auf der Trägerfolie (Formvar).

b) Filtrationsmethode (13): Bei dieser Methode wird die Suspensionsflüssigkeit nicht aufgetrocknet, sondern durch eine feinstporige Collodiumträgerfolie in eine Agarschicht abfiltriert.



a b c

Abb. 1. Leberglykogen dargestellt durch verschiedene Präparationsmethoden; abgeflachte Partikel. a) Nach Auftrocknen einer wässerigen Suspension auf dem Trägerfilm. b) Mit Hilfe der Agarfiltrationsmethode präpariert. c) Nach dem Gefriertrocknen wieder feucht gewordenes Präparat zeigt wieder abgeflachte Partikel. (Vergrößerung 40000mal)

c) Gefriertrocknungsmethode [Williams (11)]:

Eine geringe Menge der zu untersuchenden Suspension wird mit Hilfe eines Aerograph-Retuschierstiftes auf einen Formvarfilm zerstäubt, welcher durch Kontakt mit einer Metallplatte auf — 80° unterkühlt ist. Die sehr feinen Tropfen gefrieren beim Auftreffen auf den Film augenblicklich. Unter Vakuum von 10^{-4} mm Hg wird das Eis in eine vorgelegte, noch tiefer gekühlte Falle sublimiert (— 180°C). Nach Beendigung der Sublimation, d. h. etwa 20 Minuten später, wird das Präparat auf + 50°C erwärmt, um beim Einlassen der Luft eine Wasserkondensation zu verhindern. Die Beschattung soll unmittelbar anschließend erfolgen, um erneutes Befeuchten an der Luft zu verhindern. Die Präparate werden immer im Vakuum aufbewahrt.

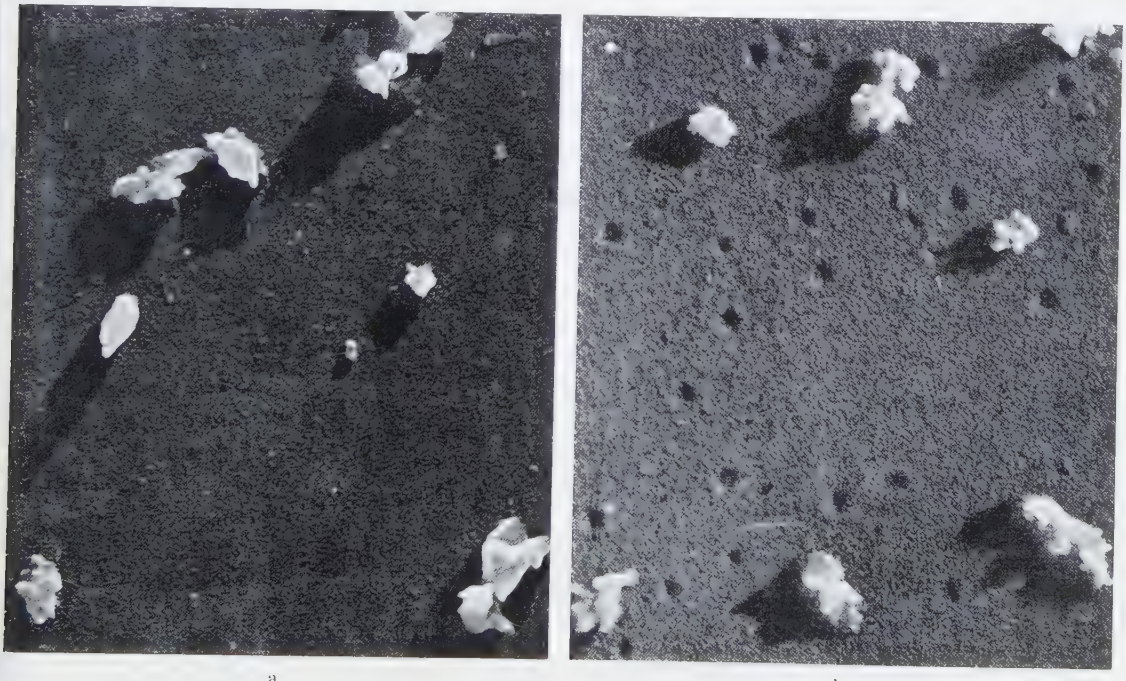
Beschattung: Alle Präparate wurden mit UO_2 bedampft. Beschattungswinkel = 25°. Elektronenmikroskop: RCA, Type EMU 2D.

Ergebnisse

Abb. 1a zeigt Glykogen präpariert durch Auftrocknen auf dem Trägerfilm. Die Partikel sind sehr stark abgeflacht und können kaum mehr als individuell begrenzt gesehen werden. Die Filtrationsmethode (Abb. 1b) ergibt etwas bessere Resultate; die Partikel sind immer noch sehr stark abgeflacht, können aber noch als einzelne Partikel erkannt werden. Die Gefriertrocknung (Abb. 2, 3 und 4) verhindert die Abflachung, sofern nach der Sublimation des Eises die Präparate immer im Vakuum aufbewahrt werden. Ohne diese Vorsichtsmaßnahme benetzen sich die Partikel wieder und werden beim Eintrocknen im Elektronenmikroskop oder in der Beschattungseinrichtung abgeflacht, wie Abb. 1c zeigt.

Beim Gefriertrocknen hat sich gezeigt, daß die Partikel immer Tendenz haben zu aggregieren. Wir haben versucht, diese Aggregation zu verhindern, indem wir die Partikelkonzentration variiert haben. Es zeigte sich, daß bei gewissen schwachen Konzentrationen (2.10^9 Part./ml) die Aggregation gering war, während bei höheren Konzentrationen (bis 10^{11} Part./ml) zum Teil überhaupt keine freien, einzeln liegenden Partikel mehr beobachtet werden konnten. Die wässerige Glykogenlösung schien sich demnach zu verhalten wie ein Zweistoffsystem, bei dem der eine Stoff an den Korngrenzen des andern abgelagert wird. Diese Annahme würde voraussetzen, daß die Eiskristalle groß sind; um sie kleiner zu halten, haben wir versucht, einen Elektrolyten (0,05% Ammoniumbenzoat) beizufügen, der als Kristallisationskeim hätte wirken sollen. Diese Zugabe ergab jedoch keine Verbesserung der Verteilung. Weiter

Abb. 2. Leberglykogen eines diabetischen Tieres präpariert mit Gefriertrocknen. (Vergrößerung 70000 mal)



a b

Abb. 3. Zwei verschiedene Aspekte des *s*-Glykogens präpariert mit Gefriertrocknen. Vergrößerung (70000 mal)

haben wir versucht, die Abkühlungsgeschwindigkeit zu variieren, indem wir entweder den Trägerfilm direkt auf den Metallträger gespannt haben — wie dies Williams vorsieht — oder zwischen Träger und Film die Objektträgergitterchen von verschiedener Dicke gelegt haben. Der direkte Kontakt schien stärkere Aggregation zu bewirken, so daß wir nachher meistens mit dazwischenliegenden Gitterchen gearbeitet haben. Diese Versuche zeigen, daß die Aggregation wahrscheinlich nicht während des Gefrierens stattfindet (siehe Diskussion).

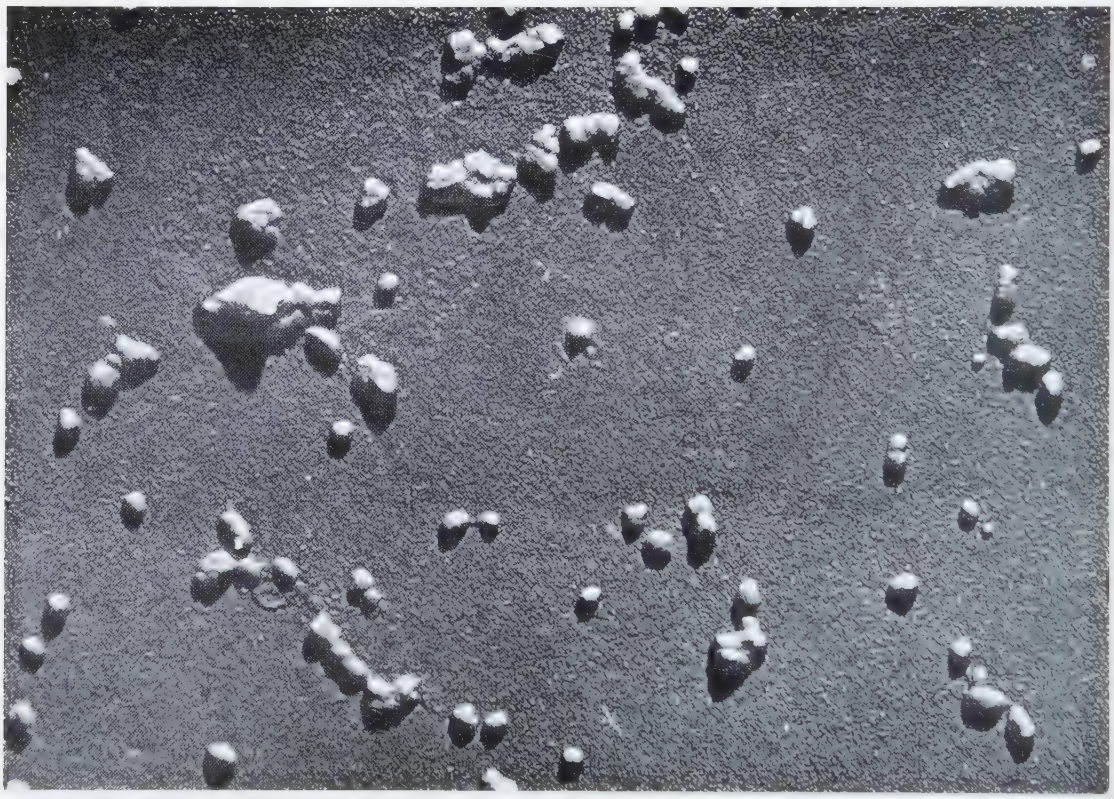


Abb. 4. Leberglykogen eines normalen Tieres vor der Trennung der *l*- von der *s*-Fraktion (Gefriertrocknungsmethode). (Vergrößerung 70000mal).

Auf der Abb. 2 sehen wir, daß die Partikel des *l*-Glykogens keine sehr regelmäßige Gestalt haben, daß jedoch die Grundform annähernd kugelig ist. Längliche Partikel, deren Längsachse mehr als das doppelte der Querachse beträgt, wurden nie gefunden. Oft trifft man Agglutinationen mehrerer Partikel, deren Abgrenzungen jedoch deutlich hervortreten.

In Abb. 3 zeigen wir zwei Aspekte der groben *s*-Fraktion, deren präparative Darstellung wegen der Größe der Partikel besonders schwierig ist. Es handelt sich dabei um bezüglich Form sehr unregelmäßige Teilchen, welche auch größenmäßig bedeutenden Schwankungen unterliegen. Sie sind jedoch deutlich zu unterscheiden von den in Abb. 2 gezeigten Agglutinationen der kleineren Partikel des *l*-Glykogens.

Abb. 4 zeigt uns ein Glykogenpräparat vor der Trennung der *l*- von der *s*-Fraktion. Es ist auf der Mikrographie ein *s*-Teilchen zu erkennen.

Die Ausmessung der Partikeldurchmesser auf den Mikrographien ergab Teilchendimensionen, die den Sedimentationskonstanten entsprechen. Von drei Präparaten mit verschiedenen Sedimentationskonstanten S_{20} erhielten wir folgende Werte:

1. *l*-Glykogen mit S_{20} = 95 S: Partikeldurchmesser 17—38 mμ
2. *l*-Glykogen mit S_{20} = 171 S: Partikeldurchmesser 26—50 mμ
3. *s*-Glykogen mit S_{20} = 920 S: Partikeldurchmesser Größenordnung 100 mμ (unregelmäßige Form)

Diskussion

Aus dem Vergleich der verschiedenen Präparationsmethoden ist ersichtlich, daß die

Glykogenteilchen sehr empfindlich sind auf die Wirkungen der Oberflächenspannung und sehr stark abgeflacht werden können. Mit Hilfe der Beschattung kann dies festgestellt werden auf allen Präparaten, die mit Methoden hergestellt wurden, bei denen die Oberflächenspannung wirksam ist. Somit ist es aussichtslos, mit diesen Verfahren Glykogene verschiedener Herkunft vergleichen zu wollen. Ausmessungen können ebenfalls keinen Anspruch auf Genauigkeit haben, da die Dicke des „Scheibchens" nur ganz grob abgeschätzt werden kann. Beim üblichen Verfahren durch Eintrocknen entstehen zudem die bekannten Eintrocknungsformen, auf die auch schon Husemann und Ruska (5) aufmerksam machten und die es meistens unmöglich machen, individuelle Partikel feststellen zu können. Mit Hilfe des Gefriertrocknens von versprühten Tröpfchen ist es nun möglich geworden, einzelne Partikel zu erfassen. Unterschiede zwischen Glykogenen verschiedener Herkunft sind deutlich sichtbar. Die Methode hat den einzigen Nachteil, daß die Partikel leicht aggregieren. Diese Aggregation scheint nicht von den Bedingungen des Gefrierens abzuhängen, da die Variationen dieser Bedingungen keine signifikativen Änderungen ergaben. Man kann annehmen, daß die Partikel durch die sublimierenden Wassermoleküle von der Oberfläche abgehoben werden. Da die Glykogenteilchen dazu noch Brownsche Bewegungen ausführen, wird von einer bestimmten Konzentration an die Berührungswahrscheinlichkeit der Teilchen groß genug, daß diese durch die Wirkung der van der Waalschen Kräfte zusammengeballt werden. Diese Aggregation ist nicht spezifisch für das untersuchte Material.

Die Empfindlichkeit der Partikel auf die Oberflächenspannung wird am einfachsten erklärt durch die Annahme, daß die Glykogenpartikel im gelösten Zustand einen hohen Wassergehalt aufweisen. Es ist anzunehmen, daß die ursprünglich aufgelockerte Struktur beim Gefriertrocknen wenigstens teilweise erhalten bleibt. Dimensionsbestimmungen auf Elektronenmikrographien ergeben uns daher den wirklichen oder einen (nach der durch Wasserentzug allfällig erfolgten Kontraktion) leicht verminderten Partikeldurchmesser.

In einer späteren Arbeit werden wir eingehender die Bestimmung von Hydratation, Dichte und Partikelgewicht des Glykogens darstellen. Dies ist möglich durch Kombination der Resultate morphologischer Ausmessungen mit den Ergebnissen von Sedimentationsversuchen.

Allgemein stimmen unsere Untersuchungen mit den Vorstellungen von Staudinger (1) und Meyer (2) über den Aufbau des Glykogenmoleküls überein. Die verästelten Ketten gestatten sehr leicht den lockeren Aufbau, wie er sich aus unseren Beobachtungen ergibt, und wie er auch schon von Husemann und Ruska (5) gefolgert wurde. Es besteht jedoch keine Hoffnung, auf Grund gefriergetrockneter Präparate einen Aufschluß über die Art und Weise der Verästelung zu erhalten. Auch wenn die Auflösung des Elektronenmikroskopes genügen würde (15 Å), so könnten die einzelnen Ästchen nie beobachtet werden, da sie sich entweder in thermischer Bewegung befinden oder infolge dieser thermischen Bewegung zusammengeklebt sind (10). Um die Ketten zu untersuchen, müßten diese flach gelegt werden können und, „befestigt" am Trägerfilm, mit Hilfe von Beschattung untersucht werden. Aber auch dann wären die Veränderungen infolge des Elektronenbeschusses (Verkohlung) ebenfalls in der Größenordnung von 30 Å.

Zusammenfassung

Es werden elektronenmikroskopische Aufnahmen von verschiedenen Leberglykogenen gezeigt und die Artefakte verschiedener Präparationsmethoden untersucht.

Schrifttum

1) Staudinger, H. u. E. Husemann, Liebigs Ann. **530**, 1 (1937).

Meyer, K. H., Advances in Enzymology **3**, 109 (New York 1943).

3) Bridgman, W. B., J. Amer. Chem. Soc. **64**, 2349 (1942).

4) Chargaff, E. u. D. H. Moore, J. Biol. Chem. **155**, 493 (1944).

5) Husemann, E. u. H. Ruska, J. prakt. Chem. **156**, 1 (1940).

6) v. Ardenne, M., Z. phys. Chem. A **187**, 1 (1940).

7) Husemann, E. u. H. Ruska, Naturwissensch. **28**, 534 (1940).

8) Williams, R. C. u. R. W. G. Wyckoff, J. appl. Phys. **17**, 23 (1946).

9) Anderson, T. F., C. R. Congrès m. e. Paris 1950, Ed. Rev. d'Optique, **1950**, 567.

10) Anderson, T. F., Trans. New-York Acad. Sc. **16**, 242 (1954).

11) Williams, R. C., Exptl. Cell. Research **4**, 188 (1953).

12) Laszt, L., Experientia **10**, 302 (1954). — Biochem. Z. **327**, 32 (1955).

13) Kellenberger, G. u. E. Kellenberger, Schweiz. Z. Path. u. Bakt. **15**, 225 (1952).

Aus dem Institut für Ernährungsforschung, Potsdam-Rehbrücke

Bestimmung der chemischen Natur der Hülle eines gequollenen Stärkekornes

Von M. Ulmann

Mit 3 Abbildungen in 4 Einzeldarstellungen und 3 Tabellen

(Eingegangen am 20. April 1956)

1. Einführung

Obgleich seit über hundert Jahren, besonders seit den klassischen, mikroskopischen Stärkeuntersuchungen von C. v. Nägeli (1) ein reiches Beobachtungsmaterial über das Stärkekorn vorliegt und weit über 10000 Arbeiten sich mit Stärkefragen beschäftigen, haben sich trotzdem verschiedene Grundfragen des Aufbaues des Stärkekornes bisher noch nicht eindeutig klären lassen.

Hierzu gehört die Frage nach dem Vorliegen einer besonderen äußeren Hülle beim nativen Stärkekorn; oder es fragt sich, ob ein umhüllendes Häutchen erst nach chemischen Einwirkungen oder unter dem Einfluß von Quellungsmitteln auftritt. Weiterhin ist die Frage nach der chemischen Zusammensetzung dieser Hüllen noch offen. Über die hier vorliegenden Probleme findet man sowohl in der älteren wie auch in der neuesten Literatur die widersprechendsten Angaben. Aber nicht nur die Frage nach der Stärkehülle ist ungeklärt, sondern auch die damit in engem Zusammenhang stehende Frage nach dem Gesamtaufbau des Stärkekornes ist noch vielfach umstritten. Während beispielsweise W. W. Lepeschkin (2) und N. P. Badenhuizen (3) den Standpunkt vertreten, daß das native Stärkekorn einheitlich aufgebaut sei, wird von anderer Seite, in Übereinstimmung mit den umfassenden Arbeiten von M. Samec (4) und von K. H. Meyer (5), zur Konstitutionsaufklärung der Stärke ganz allgemein angenommen, daß im Stärkekorn zwei sich in ihrem Aufbau unterscheidende Gruppen von Kohlenhydraten, das Amylopektin und die Amylose, vorliegen. Erst neuerdings scheint auch N. P. Badenhuizen (6) zwei verschieden gebaute Stärkekomponenten seinen Arbeiten zugrunde zu legen.

Während die Frage nach der Existenz einer besonderen Kornhülle vielfach ganz übergangen wird, nimmt man auf Grund mikroskopischer und mikrochemischer Untersuchungen andererseits an, daß das Stärkekorn von einer solchen umgeben sei. Ob diese Hülle aus Amylopektin, der einen der beiden genannten Grundkomponenten der Stärke, besteht, was auf Grund einer größeren Resistenz im Vergleich zur Amylose vermutet wird, ließ sich bisher nicht eindeutig klären. Verschiedentlich wird eine besondere Hüllsubstanz angenommen, die sowohl früher wie auch jetzt noch mit Amylozellulose bezeichnet wird. F. Höppler (7) kommt nach Verätherung von Kartoffelstärke mit Natriumalkoholat und Halogenfettsäuren zu drei verschiedenen Natriumstärkeglykolaten, auf Grund welcher auf drei verschiedene Kohlenhydrate in der nativen Stärke, dem Amylopektin, der Amylose und der Amylozellulose (85 : 15 : 1), zurückgeschlossen wird. M. I. Knjaginitschew (8), der sich eingehend mit dem Einfluß der Hülle des Stärkekornes auf die Eigenschaften der Stärke beschäftigt hat, kommt zur Annahme einer solchen Hülle im Anschluß an die Beobachtung, daß sich die Substanz des Stärkekornes vermittels Natriumsalizylatlösung in eine hierin lösliche „Stärkesubstanz" und eine unlösliche „Hüllsubstanz" aufteilen läßt. In diesem Zusammenhang wird ausgeführt, daß sich die das Stärkekorninnere umgebende Hüllsubstanz durch Einwirkung von verdünnter Schwefel- oder Salzsäure bei Zimmertemperatur zerstören läßt oder auch durch Erhitzen des Stärkekornes auf 150°, ohne daß hierbei das Stärkekorn als Ganzes zerstört wird. Die Frage, ob die „Hüllsubstanz" neben Amylopektin und Amylose als eine dritte Stärkekomponente anzusprechen ist oder ob es sich hier um irgendein Derivat der beiden Grundkomponenten der Stärke handelt, wird von M. I. Knjaginitschew wohl aufgeworfen, jedoch vorläufig offengelassen.

Die gebrachten kurzen Angaben aus einigen neueren Arbeiten zur Frage einer Hülle des Stärkekornes weisen zur Genüge auf die vorliegenden Unklarheiten und Gegensätzlichkeiten hin. Hauptgrund für diese unbefriedigende Lage dürfte das bisherige Fehlen einer geeigneten Untersuchungs- bzw. Nachweismethode von Amylopektin und Amylose nebeneinander, bei eventuellem Vorliegen von weiteren Kohlenhydratkomponenten gewesen sein. Außerdem vermißt man häufig eine klare Begriffsbestimmung, was unter einem Stärkehäutchen verstanden wird. Es wird zudem nicht immer deutlich unterschieden zwischen den bei nativer Stärke vorliegenden Verhältnissen und den öfters ganz andersartigen Gegebenheiten bei gequollenen oder sonstwie einer chemischen Einwirkung ausgesetzten Stärkekörnern.

2. Zum Nachweis der Stärkeaufbaukomponenten

Mikroskopische Untersuchung des Stärkekornes in verschiedenen Medien, auch bei Verwendung verschiedener Anfärbemethoden, vermögen keine eindeutigen Aussagen über das Vorliegen einer besonderen Stärkekornhaut zu machen und können leicht zu Täuschungen führen, was von N. P. Badenhuizen (3) in einer sehr eingehenden kritischen Zusammenstellung der hier vorliegenden Fragen besonders betont wird. Erst recht lassen sich aus mikroskopischen Untersuchungen keine exakten Angaben über die stoffliche beziehungsweise chemische Zusammensetzung der einzelnen Teile des Stärkekornes gewinnen. Methylierungsmethoden und Methoden der Perjodatoxydation haben wohl zur Aufteilung der Stärkesubstanz in die Gruppen der Amylopektin-Kohlenhydrate mit verzweigtem Molekülkettenbau und die Gruppe der Amylose-Kohlenhydrate mit linearem Molekülkettenbau führen können; sie sind jedoch nicht so ohne weiteres bei Fragen der chemischen Zusammensetzung einzelner Kornanteile anwendbar. Auch die verschiedenen vorgeschlagenen Methoden zur Trennung der Kohlenhydrate der Amylopektingruppe von denjenigen der Amylosegruppe, beispielsweise durch Anwendung höherer Alkohole zur Ausfällung der

Amylose aus wäßrigen Lösungen von verkleisterter Stärke, sind viel zu wenig spezifisch, und eine Gewinnung von Reinsubstanzen ist schwierig und mit beträchtlichen Materialverlusten verbunden. Erschwerend kommt noch hinzu, daß verschiedentlich nachgewiesen wurde, daß die Amylose nicht nur aus streng linear gebauten Molekülen bestehen soll, sondern daß auch hier gewisse Verzweigungen der Ketten auftreten können. Die Grenze zwischen Amylopektin und Amylose erscheint vielfach verwischt, und manche Forscher sind daher geneigt, einen prinzipiellen Unterschied zwischen dem Amylopektin und der Amylose abzulehnen.

Demgegenüber ließ sich durch Anwendung von Al_2O_3 als chromatographisches Adsorptionsmittel zeigen (9), daß man es bei dem Kohlenhydratgemisch der Stärkesubstanz doch mit zwei grundsätzlich verschiedenen, sich nicht nur im Verzweigungsgrad und der verschiedenfarbigen Komplexbildung mit Jod unterscheidenden Kohlenhydratgruppen zu tun hat.

Diese zwei Kohlenhydratgruppen unterscheiden sich, wie gefunden wurde, auch eindeutig in ihrer Adsorptionsfähigkeit an Al_2O_3, wobei keinerlei Übergänge hervortreten. Während Amylose saures Al_2O_3 passiert und erst durch basisches Al_2O_3 festgehalten wird, läßt sich Amylopektin auch durch saures Al_2O_3 adsorbieren. Auch nach Adsorption an Al_2O_3 geben Amylopektin und Amylose mit Jod die ihnen entsprechenden Farbtönungen von Violett bzw. Blau. Die chromatographische Nachweismethode läßt sich weiterhin auch zum Nachweis verschiedener Abbauprodukte der Stärke wie auch von Stärkedextrinen anwenden, soweit sie mit Jod farbige Komplexe geben. Diese mannigfaltige Anwendungsmöglichkeit der Al_2O_3-Nachweismethode für Stärkesubstanzen ließ es aussichtsreich erscheinen, mit Hilfe derselben die Probleme der Existenz eines Stärkekornhäutchens, insbesondere die Frage der chemischen Natur einer solchen Stärkehülle, falls diese wirklich vorliegt, zu klären.

3. Anwendung der Al_2O_3-Chromatographie zum Nachweis der Natur der durch Natriumsalizylatlösung trennbaren Stärkebestandteile

Eingehende chromatographische Untersuchungen von wäßrigen Lösungen von verkleisterter Kartoffelstärke im Zusammenhang mit der Bearbeitung verschiedenartigster Stärkeprobleme (10), bei denen neben Amylopektin und Amylose in unverändertem Zustand auch abgebaute Stärkeanteile und in ihrer Adsorptionsfähigkeit durch bestimmte Einwirkungen verändertes Amylopektin und veränderte Amylose nachgewiesen werden konnten, ließen es als unwahrscheinlich erscheinen, daß mit der Existenz einer besonderen Hüllensubstanz zu rechnen wäre. Eine solche, sich von den übrigen Stärkebestandteilen in chemischer Beziehung und, wie wohl angenommen werden darf, auch in adsorptiver Beziehung unterscheidende Substanz war nirgends in Erscheinung getreten.

Eine wirklich eindeutige Antwort auf die Frage nach dem Vorliegen einer besonderen, von Amylose und Amylopektin sich unterscheidenden Substanz des Stärkehäutchens ist jedoch erst von der Isolierung und anschließenden getrennten chromatographischen Untersuchung eines derartigen Stärkekornhäutchens zu erwarten. Unter dem Mikroskop beobachtet man Stärkehäutchen stets im Zusammenhang mit einer beginnenden Quellung des Stärkekornes, sei es unter der Einwirkung von Quellungsmitteln oder bei höheren Temperaturen in wäßriger Suspension bei beginnender Verkleisterung. Eine Abtrennung von in solchen Fällen beobachtbaren Häutchen von der übrigen Stärkesubstanz bietet bekanntlich zahlreiche Schwierigkeiten. Teile der Häutchen gehen meist in Lösung, andere Teile sind in der vorliegenden Suspension nicht zum Absetzen zu bringen, auch nicht durch Zentrifugieren, so daß sie nicht so ohne weiteres isoliert werden können.

Geeignete Anwendung der von M. I. Knjaginitschew (8) zur Abtrennung der „Hüllsubstanz" vorgeschlagenen 30%igen Natriumsalizylatlösung ermöglichte es, diese frei von der übrigen Stärkesubstanz zu erhalten.

Schüttelt man etwa 0,2 g lufttrockene Kartoffelstärke nach Anfeuchten mit Wasser mit 10 ccm einer 30%igen Natriumsalizylatlösung in einem Schüttelzylinder, so erhält man eine Suspension, in der ungelöste Anteile, die sich mikroskopisch als Hüllen der gequollenen Stärkekörner zu erkennen geben, auch bei längerem Stehen in der Schwebe bleiben. Durch gelegentliches langsames Umrühren läßt sich ein etwas besseres Absitzen der Hüllenanteile erreichen. Die oberen, klaren Lösungsschichten wurden nach etwa 4 Stunden Stehen abpipettiert und durch reines Wasser ersetzt, wonach man erneut vorsichtig umrührt. Mit dem Ersatz der natriumsalizylathaltigen Lösung der Stärkesubstanz durch etwa 6 ccm Wasser wurde so lange fortgefahren, bis die abpipettierte Flüssigkeit mit Jod kaum noch Blaufärbung zeigte. Die hinterbleibenden Stärkehüllen wurden nach der Wasserbehandlung, ohne sie zu isolieren, durch Verkleisterung bei 100° in Lösung gebracht und ihre chemische Natur unter Anwendung der obengenannten chromatographischen Nachweismethode vermittels der Al_2O_3-Säule bestimmt.

Abb. 1 zeigt das schematisierte Chromatogramm der verkleisterten Hüllensubstanz auf der einfachen, basischen wie auch auf der zweifachen, sauer-basischen Al_2O_3-Säule. Zum Vergleich ist jeweils das Chromatogramm einer etwa 0,1%igen Lösung von verkleisterter Kartoffelstärke vorangestellt. Die Arbeitsweise war die übliche: Durchgabe von 5 ccm der zu untersuchenden Lösung und Nachspülen mit n/400 Jodlösung. Eindeutig ist ersichtlich, daß die isolierten Hüllen der nach M. I. Knjaginitschew in Natriumsalizylatlösung gequollenen Kartoffelstärkekörner nur aus Amylopektin bestehen. So-

wohl auf der einfachen, wie auch auf der zweifachen Al_2O_3-Säule treten nur violette Töne auf. Spuren von Amylose, die sich auf dem basischen Teil der zweifachen Säule durch eine ganz schmale, hellblaue Zone bemerkbar machen, dürften restlichen, nicht ausgewaschenen Beimengungen zuzuschreiben sein.

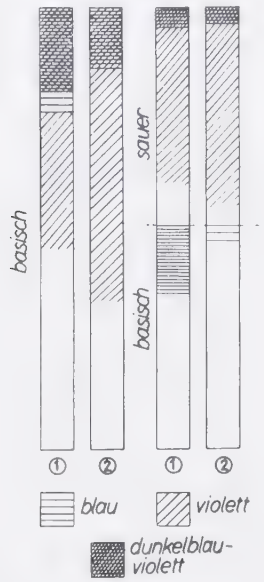


Abb. 1. Chromatogramme der verkleisterten Hüllsubstanz 2 des durch Natriumsalizylat gequollenen Stärkekornes im Vergleich zur Gesamtsubstanz 1 der Stärke auf der einfachen basischen und der zweifachen sauer-basischen Al_2O_3-Säule

Bei der zu Beginn der Al_2O_3-Säule in allen Fällen auftretenden dunkelblauvioletten Zone handelt es sich um höher aggregierte Amylopektinanteile. Wird eine Stärkelösung, die auf der Al_2O_3-Säule eine derartige Zone zeigt, wie schon früher gefunden wurde, einer kurzen Einwirkung von Säuren oder Fermenten unterworfen oder wird sie auch nur stärker mechanisch bearbeitet, so verschwindet sie. Gleichzeitig erscheint besonders deutlich bei nur mechanisch bearbeiteten Lösungen die hellviolette Zone verlängert. Schon diese Beobachtungen wiesen darauf hin, daß die Ausbildung einer Stärkehülle, wie man sie bei einsetzender Quellung des Stärkekornes beobachtet, möglicherweise gleichzeitig zu einer höheren Aggregation der Amylopektinanteile der Stärke führt. Es ist jedoch nicht ausgeschlossen, daß diese Amylopektinanteile schon zum Aufbaugerüst des nativen Stärkekornes gehören. Diesen höheren Aggregaten entspricht die mehr oder weniger hohe, dunkelblauviolette Zone zu Beginn der Al_2O_3-Säule.

Die bei der Natriumsalizylattrennung der Bestandteile des Stärkekornes zu Beginn des Absitzenlassens der Hüllsubstanz aus den oberen Schichten der vorliegenden Suspension abpipettierte Natriumsalizylatlösung wie auch die darauffolgenden Waschlösungen wurden gleichfalls auf der einfachen Al_2O_3-Säule chromatographiert. Die Verwendung der sauer-basischen Säule ist in diesen Fällen

Abb. 2. Chromatogramme der durch Natriumsalizylat gelösten und durch Wasserbehandlung ausgewaschenen Anteile des gequollenen Stärkekornes

nicht angängig, da die schwach basische Natriumsalizylatlösung durch Neutralisation des sauren Al_2O_3 im oberen Teil der chromatographischen Säule, wie auch durch Ausfällen freier Salizylsäure zu Komplikationen führt. Wie Abb. 2 eindeutig zeigt, besteht die durch Natriumsalizylatlösung in Lösung gebrachte Stärkesubstanz nur aus Amylose, die Chromatogramme zeigen nur blaue Farbtönungen. Während des Waschvorganges, bei Verarmung der Lösung an Natriumsalizylat, gehen geringe Mengen an höher aggregierten Amylopektinanteilen in Lösung, worauf das Auftreten einer schmalen, dunkelblauvioletten Zone zu Beginn der Al_2O_3-Säule bei fortgeschrittener Wasserbehandlung der Hüllensuspension hinweist.

Mit den gebrachten chromatographischen Versuchen ist eindeutig erwiesen, daß die von M. I. Knjaginitschew mit Hilfe einer 30-%igen Natriumsalizylatlösung erhaltene, hierin unlösliche „Hüllsubstanz" aus Amylopektin besteht und die lösliche „Stärkesubstanz" der Amylose entspricht. Dieser Befund gibt aber auch Hinweise zur Beantwor-

tung von Fragen nach der chemischen Substanz von in anderen Fällen bei der Untersuchung von Stärkekörnern beobachteten „Hüllen" und „Häutchen". Falls an Stelle von Natriumsalizylatlösung andere Quellmittel für die Stärke zur Anwendung gelangen, bei denen mikroskopisch ebenfalls die Ausbildung von Hüllen zu beobachten ist, darf mit den gleichen oder ähnlichen Verhältnissen wie bei Vorliegen von Natriumsalizylat gerechnet werden. Nur erhält man in den bisher untersuchten Fällen keine so exakte Trennung der Amylopektinanteile von den Amyloseanteilen, was auf die für eine derartige Trennung ungünstigeren Lösungsverhältnisse der beiden Stärkekomponenten zurückzuführen ist.

Unter den als gute Quellungsmittel bekannten Salzen wurde unter anderem Ammoniumrhodanid für einen Vergleichsversuch zum Natriumsalizylat herangezogen. Tab. 1 bringt einen entsprechenden Versuch unter Anwendung einer 30%igen NH_4CNS-Lösung.

Tabelle 1

Chromatogramme der vermittels einer NH_4CNS-Lösung getrennten Komponenten der Kartoffelstärke

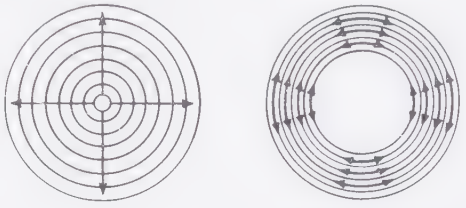
Behandlung mit NH_4CNS	Chromatographische Zonen Farbe (Höhe in mm)	Entsprechende Stärkeanteile
Löslicher Abteil		
1. Fraktion	Blau, oben leicht grau (70)	Amylose
2. „	Blau, violettstichig (44)	Amylose + etwas Amylopektin
3. „	Blau, violettstichig (28)	desgl.
Unlöslicher Anteil	Violett (60)	Amylopektin

Abgesehen davon, daß sich die unter dem Einfluß des Quellmittels gebildeten Stärkehäutchen in der NH_4CNS-Lösung schwerer absetzen als bei Gegenwart von Natriumsalizylatlösung, werden geringe Mengen des Amylopektin auch schon gleich anfangs gelöst, so daß auf dem Al_2O_3-Chromatogramm die blaue Amylosezone violettstichig erscheint. Die in der NH_4CNS-Lösung unlöslichen Anteile ergeben auf dem Chromatogramm eine eindeutige violette Zone des Amylopektins. Bei den in Tab. 1 gebrachten Angaben über die erhaltenen Chromatogramme sind die Farbangaben das Wesentliche. Die Angaben über die Zonenhöhen sind, abgesehen davon, daß quantitative Beziehungen zwischen Zonenhöhe und Substanzmenge nicht bestehen, bei vorliegenden und auch bei den weiter unten gebrachten Versuchen weniger wichtig, da exakte Konzentrationsbestimmungen bei den angewandten Lösungen nicht durchführbar sind.

4. Stärkestruktur und Quellungsmechanismus

Nachdem nachgewiesen worden ist, daß die Hülle eines gequollenen Stärkekornes die Gesamtmenge des im nativen Stärkekorn vorliegenden Amylopektins enthält, läßt sich auch eine endgültige Entscheidung über die Frage, ob es sich bei der Stärkequellung um eine radiale oder eine tangentiale Ausweitung des Stärkekornes handelt, zugunsten letzterer Annahme fällen.

Zu den Struktureigentümlichkeiten des nativen Stärkekornes gehört bekanntlich, außer daß es aus einander gleichwertigen Schichten besteht, daß dasselbe aus radiär gelagerten Molekülketten oder höheren Aggregaten derselben aufgebaut ist. Letzteres wurde schon früher besonders aus polarisationsoptischen Untersuchungen geschlossen und ist neuerdings von D. R. Kreger (11) mit Hilfe einer röntgenographischen Mikromethode bestätigt worden. Im Falle der Quellung des Stärkekornes entsteht, wie auch



Radiale tangentiale
Ausdehnung

Abb. 3. Möglichkeiten der Ausweitung des Stärkekornes im Verlaufe einer Quellung

von N. P. Badenhuizen (3) eingehend begründet wird, infolge einer Verschmelzung bestimmter Schichtanteile des Korninneren eine Blasenwand. Daß es sich beim Quellungsvorgang nicht um eine radiale Ausweitung des Stärkekornes handelt, vgl. Abb. 3, sondern um eine tangentiale, wie schon C. L. Alsberg (12) und N. P. Badenhuizen durch eingehende mikroskopische Untersuchungen nachwiesen und neuerdings auch R. S. Bear und E. G. Samsa (13) auf Grund von vergleichenden Quellungsuntersuchungen annehmen, wird durch den Nachweis der Einheitlichkeit des chemischen Bestandes der gebildeten Amylopektinhülle bestätigt. Im Falle des Vorliegens von radialer Quellung wäre eine Anreicherung des im nativen Stärkekorn gleichmäßig verteilten Amylopektins in der Außenschicht des Kornes während der Quellung schwer erklärbar. Man müßte bei radialer Quellung sowohl in der Hüllschicht wie auch im Korninneren Amylopektin und Amylose finden. Eine Trennung beider Grundkomponenten der Stärke im Verlaufe eines derartigen Quellungsmechanismus ließe sich schlecht vorstellen.

Dank der dem Natriumsalizylat gegenüber anderen Quellmitteln in ausgeprägterem Maße zukommenden Eigenschaft, auf Amylose lö-

send zu wirken, dagegen Amylopektin nicht zu lösen, erfolgt im Verlaufe der Quellung und damit beim Zusammendrängen der Amylopektinanteile zu einer Häutchenschicht eine saubere Trennung zwischen Amylopektin und Amylose. Es besteht auch sonst kein Anlaß, eine Stärkekornhülle schon beim nativen Stärkekorn anzunehmen, worauf auch die weiter unten gebrachte chromatographische Untersuchung von Beobachtungen über eine angebliche Zerstörung der „Hüllsubstanz" hinweist. Eine Hülle wird erst im Verlaufe der mit Quellungserscheinungen verbundenen Strukturänderungen des Stärkekornes gebildet. Im Idealfalle beinhaltet eine solche Hülle die Gesamtmenge des im nativen Stärkekorn vorliegenden Amylopektins. Bei Quellungsversuchen mit Mitteln, die auf Amylopektin mehr oder weniger lösend wirken, werden diese Verhältnisse natürlicherweise teilweise verwischt und damit unübersichtlich. Das ist mit ein Grund, warum bisher eine saubere Trennung von Hüllsubstanz und Inhaltssubstanz des Stärkekornes nicht gelungen ist und damit auch die Voraussetzung für eine exakte Bestimmung der chemischen Natur dieser beiden strukturellen Anteile des Kornes fehlte.

5. Zur Frage der Zerstörung des hypothetischen „Stärkehäutchens" des nativen Stärkekornes durch Säureeinwirkung

Wenn auch offensichtlich ist, daß von einem Stärkehäutchen nur im Falle eines gequollenen Stärkekornes gesprochen werden kann, sind doch noch einige Beobachtungen zu klären, die für das Bestehen eines Häutchens auch beim nativen Stärkekorn zu sprechen scheinen. So wird öfters angegeben, daß sich das „Stärkehäutchen" des nativen Stärkekornes durch verschiedene chemische Mittel zerstören ließe, beispielsweise durch Säuren oder Alkalien.

Auch M. I. Knjaginitschew (8) glaubt gezeigt zu haben, daß nach mehrtägiger Behandlung von Kartoffelstärke mit 7,2%iger Salzsäure die „Hüllsubstanz" der Stärkekörner zerstört sei, da diese nach erfolgter Säureeinwirkung, wobei die Stärkekörner ihre äußere Form beibehalten haben, in 30%iger Natriumsalizylatlösung bei Zimmertemperatur vollständig löslich werden. Die von M. I. Knjaginitschew angewandten Arbeitsbedingungen entsprechen der bekannten Lintnerisierung der Stärke, die mit 7,5%iger HCl vorgenommen wird.

Nachdem vermittels der Al_2O_3-Chromatographie nachgewiesen worden war, daß die bei Behandlung von Kartoffelstärke mit 30%iger Natriumsalizylatlösung nach M. I. Knjaginitschew in Lösung gehende „Stärkesubstanz" (nach der Bezeichnung von Knjaginitschew) der Amylose entspricht, während die Gesamtmenge des Amylopektins in Form relativ gut ausgebildeter Häutchen ungelöst zurückbleibt, lag es nahe, die aus der Löslichkeit von mit HCl behandelter Stärke in Natriumsalizylatlösung von M. I. Knjaginitschew gezogene Schlußfolgerung zu überprüfen, ob man es hier mit der gleichen „Stärkesubstanz" zu tun hat wie im Falle der durch Quellungsvorgänge begünstigten Trennung von „Stärkesubstanz" und „Hüllsubstanz". Zuvor sei auf eine in Tab. 2 gebrachte chromatographische Untersuchung des chemischen Bestandes der bei der 7tägigen Lintnerisierung verwandten Behandlungs-HCl hingewiesen. Zur Vervollständigung des Bildes wurde auch die HCl-Behandlungslösung einer Versuchsreihe von K. H. Meyer und R. Menzi (14) zur Aufklärung der Stärkekornstruktur mit untersucht. Bei letzteren Versuchen wurde eine 0,72%ige HCl nur 2 Stunden 45 Minuten, jedoch bei 45° auf Stärke einwirken gelassen. Sämtliche salzsauren Lösungen sind vor Durchgabe durch die sauer-basische Al_2O_3-Säule unter Verwendung von NaOH neutralisiert worden. Wie aus den Angaben der Tab. 2 ersichtlich ist, kann von einer Einheitlichkeit der durch HCl-Einwirkung gelösten Stärkesubstanz

Tabelle 2

Chromatogramme der HCl-Behandlungslösungen von Kartoffelstärke

HCl-Behandlung der Stärke	Chromatographische Zonen oben: Al_2O_3 sauer Farbe (Höhe in mm)	unten: Al_2O_3 basisch Farbe (Höhe in mm)	Entsprechende Stärkeanteile
Nach Knjaginitschew: 7,2%ige HCl, 7 Tage, Zimmertemp.	Blaßviolett (15)	Mittelblau (9) + kräftig violettblau (5) + rötlich (16) + hellrötlich (12)	Gemisch v. Amylopektin + Amylose + Abbauprodukten
Übliche Lintnerisierung: 7,5%ige HCl, 7 Tage, Zimmertemp.	Blaßviolett (18)	Mittelblau (21) + kräftig violettblau (4) + rötlich (17)	Desgl.
Nach Meyer u. Menzi: 0,72%ige HCl, 2′45″, 45°	Hellviolett (2) + blaßgrau-violett (11)	Mattblau (4) + hellblau mit rötlichem Schein (3)	Desgl.

keine Rede sein. Läge beim nativen Stärkekorn eine Amylopektinhülle vor, die unter der HCl-Einwirkung zerstört und gelöst würde, so dürfte das Chromatogramm nur violette Farbtöne auf dem sauren Teil der Al_2O_3-Säule zeigen, bei beginnendem Abbau auch auf dem basischen Säulenteil. Auf letzterem treten aber auch deutlich blaue Zonen, die der Amylose entsprechen, auf. Außerdem rötliche Farbtöne, die auf einen teilweisen Abbau der Substanz des Stärkekornes hinweisen. Gegen die Eindeutigkeit der Beweisführung kann eingewandt werden, daß es sich bei der unter der HCl-Einwirkung in Lösung gegangenen Stärkesubstanz nicht nur um die Substanz der hypothetischen Kornhülle handelt, sondern daß im Verlaufe der HCl-Einwirkung auch Anteile des Korninneren in Lösung gegangen sind. Deshalb beansprucht die Untersuchung der stofflichen Zusammensetzung des nach der HCl-Behandlung hinterbleibenden Rückstandes des angeblich von seiner äußeren Hülle befreiten Stärkekornes eine besondere Beweiskraft für den stofflichen Aufbau der Stärke. Entsprechende Angaben bringt Tab. 3. Es handelt sich hier um die Chromatogramme der nach der HCl-Behandlung in Natriumsalizylatlösung vollständig löslich gewordenen Stärkesubstanz auf der einfachen, basischen Al_2O_3-Säule. Infolge der Basizität der Natriumsalizylatlösungen läßt sich eine zweifache, sauer-basische Al_2O_3-Säule, die eine deutlichere Trennung der Amylopektin- und Amylosebestandteile ermöglichen würde, nicht anwenden. Wie aus den Angaben der Tab. 3 ersichtlich ist, besteht die nach HCl-Behandlung der Stärke hinterbleibende Kornsubstanz nicht nur aus Amylose, die rein blaue Zonen ergeben würde, sondern es liegt ein Gemisch von Amylopektin (violett) und Amylose (blau) vor. Auch im Falle der schonenderen HCl-Einwirkung nach K. H. Meyer und R. Menzi, wo nach Behandlung mit 30%iger Natriumsalizylatlösung ein Teil der Kornsubstanz ungelöst bleibt, wie bei unbehandelter Stärke, hat man ein Gemisch von Amylopektin und Amylose.

Betrachtet man vergleichend unter dem Mikroskop die nach Natriumsalizylatbehandlung ungelöst hinterbleibenden Hüllenteile des nativen und des unter leichter Säureeinwirkung gestandenen Stärkekornes, so findet man wesentliche Unterschiede. Während im ersten Falle nach Jodzugabe dünne, weinrote, schleierartige Hüllen, die keine Blautönung zeigen, zu sehen sind, hat man bei säuregeschädigter Stärke blauviolett getönte Hüllen, die häufig zusammengerollte und teilweise in kleinen Abständen eingeschnürte Ränder aufweisen.

Aus der chromatographischen Untersuchung von mit HCl behandelten Stärkepräparaten folgt, daß die Annahme von M. I. Knjaginitschew, daß durch HCl-Einwirkung die „Hüllsubstanz" des nativen Stärkekornes zerstört werden kann, auf falschen Voraussetzungen beruht und daher nicht zu Recht besteht. Sowohl in der Behandlungs-HCl findet man Amylopektin und Amylose, wie auch in dem nach der HCl-Einwirkung hinterbleibenden Kornrückstand.

Man hat anzunehmen, daß die Salzsäure, indem sie in das Korninnere der Stärke eindringt, eine Auflockerung, beziehungsweise eine Zerstörung des ursprünglichen strukturellen Aufbaues des Stärkekornes bewirkt. Nach genügend langer HCl-Behandlung der Stärke ist das ursprüngliche, naturgewachsene Amylopektingerüst des Stärkekornes so weit geschwächt, daß im Falle einsetzender Quellung eine Zusammendrängung des Amylopektins zu einer zusammenhängenden Hülle nicht mehr möglich ist. Insbesondere ist der Zusammenhalt der Amylopektinaggregate weiterhin so weit gelockert, daß der nach der HCl-Behandlung hinterbleibende Kornrest in Natriumsalizylatlösung löslich wird.

Auch Erhitzen der Stärke auf 150° soll nach M. I. Knjaginitschew zu einer Zer-

Tabelle 3

Chromatogramme der nach HCl-Behandlung von Kartoffelstärke in Natriumsalizylatlösung löslich gewordenen Kornanteile

HCl-Behandlung der Stärke	Chromatographische Zonen Farbe (Höhe in mm)	Entsprechende Stärkeanteile
Nach Knjaginitschew: 7,2%ige HCl, 4 Tage, Zimmertemp.	Kräftig blaustichiges Violett (125)	Amylopektin + Amylose
Übliche Lintnerisierung: 7,5%ige HCl, 4 Tage, Zimmertemp.	Kräftig blaustichiges Violett (120)	Desgl.
Nach Meyer u. Menzi: 0,72%ige HCl, 45″, 45°	Blau, violettstichig (70)	Desgl.
Unbehandelte Stärke (löslicher Anteil)	Blau (60)	Amylose

störung der „Hüllsubstanz" führen. Bei der chromatographischen Untersuchung des thermischen Stärkeabbaues war schon früher (15) gefunden worden, daß im Maße der Temperatursteigerung die Höhe der dunkelblauvioletten Zone auf dem oberen Teil der Al_2O_3-Säule abnimmt und bei etwa 130° vollständig verschwunden ist, während gleichzeitig die Höhe der hellvioletten Zone ansteigt. Das heißt, daß größere Amylopektinaggregate durch höhere Temperaturen zu niederen Aggregaten gespalten werden. Nicht eine „Hüllsubstanz" wird bei Temperatursteigerung zerstört, sondern das Amylopektingerüst des Gesamtkornes erleidet Schädigungen.

Mit dem chromatographischen Nachweis, daß die bei quellenden Stärkekörnern zu beobachtende Kornhülle aus Amylopektin besteht und daß erst während des Quellungsvorganges eine Trennung der beiden Stärkeaufbaukomponenten, des Amylopektins und der Amylose, erfolgt, ergeben sich zahlreiche Hinweise zu weiteren Aufbaufragen des Stärkekornes und zum Verhalten desselben unter verschiedensten Bedingungen und gegenüber verschiedenen Einflüssen.

Fräulein Ch. Lehmberg danke ich für die Durchführung der chromatographischen Untersuchungen.

Zusammenfassung

Bei der nach M. I. Knjaginitschew mit Hilfe einer Natriumsalizylatlösung durchgeführten Trennung der Bestandteile der Stärke in eine hierin unlösliche „Hüllsubstanz" und eine lösliche „Stärkesubstanz" handelt es sich auf Grund von chromatographischen Untersuchungen vermittels einer Al_2O_3-Säule um Amylopektin und Amylose. Eine verschiedentlich vermutete dritte Stärkekomponente als chemischer Bestandteil der Hülle gequollener Stärkekörner kommt nicht in Frage.

Andere Quellmittel, wie beispielsweise NH_4CNS-Lösungen, ergeben eine weniger gute Trennung von Amylopektin und Amylose.

Das native Stärkekorn besitzt keine besondere Hülle. Im Verlaufe der in tangentialer Richtung verlaufenden Aufweitung des Stärkekornes während eines Quellungsprozesses kommt es dagegen durch Zusammendrängen der Amylopektinstruktur des nativen Gesamtkornes zur Ausbildung einer Kornhülle.

Bei Einwirkung von Säuren auf Stärke wird nicht die hypothetische „Hülle" des Kornes zerstört oder gelöst, sondern es gehen Amylopektin- und Amyloseanteile in Lösung. Gleichzeitig wird die Gesamtstruktur durch Aufteilung höherer Amylopektinaggregate so weit gelockert, daß das Stärkekorn als solches leichter löslich wird.

Auch Temperatursteigerung führt nicht zu einer Zerstörung einer hypothetischen „Hülle", sondern zu einer Schädigung des Amylopektingerüstes des Gesamtstärkekornes.

Schrifttum

1) Nägeli, C. v., Die Stärkekörner (Zürich 1858).
2) Lepeschkin, W. W., Kolloid-Z. **101**, 196 (1942).
3) Badenhuizen, N. P., Rec. trav. botan. néederland. **35**, 559 (1938).
4) Samec, M., Ber. Dtsch. chem. Ges, (A) **73**, 85 (1940).
5) Meyer, K. H., M. Wertheim und P. Bernfeld, Helv. chim. Acta **23**, 865 (1940); K. H. Meyer, Advances Colloid Sci. **1**, 143 (New York 1942).
6) Badenhuizen, N. P., Cereal Chem. **32**, 286 (1955).
7) Höppler, F., Kolloid-Z. **101**, 305 (1942).
8) Knjaginitschew, M. I., Ju. R. Bolchowitina und T. A. Maksakowa, Biochimija (russ.) **20**, 116 (1955); M. I. Knjaginitschew u. T. M. Schtschinnikowa, Kolloid-J. (russ.) **18**, 38 (1956).
9) Ulmann, M., Naturwiss. **37**, 309 (1950).
10) Ulmann, M., Kolloid-Z. **116**, 10 (1950); **123**, 105 (1951); **130**, 31 (1953); **140**, 32 (1955); Biochem. Z. **321**, 377 (1951); Makromol. Chem. **9**, 76 (1952); **10**, 147, 221 (1953); M. Ulmann u. B. Wendt, Makromol. Chem. **12**, 155 (1954); Ernährungsforschg. **1**, 152 (Berlin 1956).
11) Kreger, D. R., Nature **158**, 199 (1946); **160**, 369 (1947); Biochim. Biophys. Acta **6**, 406 (1951).
12) Alsberg, C. L., Ind. Engin. Chem. **18**, 190 (1926); Plant Physiol. **13**, 295 (1938).
13) Bear, R. S. und E. G. Samsa, Ind. Engin. Chem. **35**, 721 (1943).
14) Meyer, K. H. und R. Menzi, Helv. chim. Acta **36**, 702 (1953).
15) Ulmann, M., Kolloid-Z. **130**, 31 (1953).

Aus dem waschwissenschaftlichen Laboratorium der Firma Henkel und Cie GmbH, Düsseldorf

Über die Adsorption und Desorption von Ruß an Baumwolle in wäßrigem Milieu

I. Die Bestimmung der Rußoberflächenkonzentration an Baumwolle

Von Wennemar Strauss

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 4. Oktober 1956)

Seit dem Aufkommen der synthetischen Waschmittel ist ein stetig steigendes Interesse an der Wirkungsweise dieser Stoffe zu verzeichnen. Eine Übersicht über den Stand der Forschung auf diesem Gebiet wurde kürzlich von Kling (1) gegeben, aus der hervorgeht, daß über die Entfernung öliger Anschmutzungen gewisse Vorstellungen bestehen (2), während der Vorgang der Entfernung von Pigmentschmutz noch weitgehend ungeklärt erscheint. Zwar ist man sich darüber im klaren, daß einige Partialvorgänge, wie z. B. die Adsorption grenzflächenaktiver Molekeln und die hierdurch

bedingte elektrische Aufladung von Textilgut und Pigmentschmutz, die Desorptions- und Adsorptionsvorgänge des Pigments an textilen Oberflächen mitbestimmen, doch ist die quantitative Einordnung dieser Größen in eine die Transportphänomene beschreibende Gesetzmäßigkeit bisher nicht vorgenommen worden. Da das Waschen selbst als zeitabhängiger Vorgang zu betrachten ist, sollte eine systematische kinetische Untersuchung als geeignet angesehen werden, alle in den Waschprozeß eingreifenden Teilvorgänge in ihrer Auswirkung auf den Bruttovorgang aufzuschlüsseln. Daß bisher solche Untersuchungen auf dem Waschgebiet wenig erfolgreich geblieben sind, liegt einmal an der Wahl von ungeeigneten Systemen, wie z. B. Mehrstoffsystemen, die eine mathematische Behandlung illusorisch machen, und zum anderen an den Auswertungsmethoden, welche fast ausnahmslos relative Ergebnisse liefern.

Es wurde daher das einfache System Baumwolle/Ruß gewählt und zunächst die Schaffung einer möglichst genauen Bestimmungsmethode für absolute Oberflächenkonzentrationen von Ruß auf Baumwolle in g Ruß/cm² Baumwolloberfläche angestrebt. Eine solche Methode bildet nach unserer Auffassung die Voraussetzung für erfolgreiche Untersuchungen zur Kinetik der interessierenden Transportphänomene.

Es lag nahe, die Oberflächenkonzentration des Rußes auf der Baumwolle aus dem funktionellen Zusammenhang mit dem Reflexionsvermögen zu ermitteln, wie es in Arbeiten, welche vornehmlich auf die für die diffuse Reflexion lichtstreuender Schichten von Kubelka und Munk (3) abgeleitete Theorie zurückgreifen, beschrieben worden ist (4). Diese besagt, daß der auf der linken Seite der Gleichung [1]

$$\frac{(1 - R_{diff})^2}{2\,R_{diff}} = k \cdot c \qquad [1]$$

stehende Quotient, in dem das auf einen nicht absorbierenden Standard bezogene diffuse Reflexionsvermögen R_{diff} enthalten ist, eine lineare Beziehung zur Konzentration c darstellt. Da jedoch im vorliegenden Fall ein Pigment mit starkem Absorptionsvermögen zur Anwendung gelangt, war zu erwarten, daß ein gewisser Bruchteil der gemessenen Gesamtreflexion von der Oberflächenreflexion eingenommen wird. Letztere ist durch die Fresnelsche Gleichung

$$R_{ab} = \frac{I_{refl.}}{I_{einf.}} = \frac{(n-1)^2 + n^2 \varkappa^2}{(n+1)^2 + n^2 \varkappa^2} \qquad [2]$$

gegeben, in der n und $\varkappa$ für den Brechungsindex bzw. Absorptionskoeffizienten stehen. Lediglich im Bereich kleiner Ruß-Oberflächenkonzentration schien wegen der großen „Verdünnung" des stark absorbierenden Pigments mit nicht absorbierender Baumwolle ein Befolgen der von Kubelka und Munk für die diffuse Reflexion abgeleiteten Gleichung wahrscheinlich. Auf diese Verhältnisse ist bereits von Kortüm und Schöttler (5) sowie von Kortüm und Schreyer (6) hingewiesen worden.

Da jedoch für die späteren kinetischen Untersuchungen in erster Linie eine schnelle und zuverlässige quantitative Bestimmungsmethode der interessierenden Pigmentkonzentrationen von Bedeutung war, wurde auf dem nachfolgend beschriebenen teils experimentellen, teils rechnerischen Wege die Abhängigkeit des Reflexionswertes von der Ruß-Oberflächenkonzentration ohne Festlegung auf eine bestimmte Theorie ermittelt.

Wegen der schwierigen direkten quantitativen Bestimmung von Ruß auf Baumwolle wurde dabei der Umweg über das ebenfalls schwarze Eisenoxyd-Pigment Fe_3O_4 gewählt, das in ähnlicher Korngröße wie der Ruß ($\varnothing \approx 1 \cdot 10^{-5}$ cm) zur Verfügung stand. Die mit Fe_3O_4 erhaltene Beziehung zwischen Reflexionswert und Eisenoxydkonzentration wurde dann durch einfache Umrechnungmittels der Dichten auf Ruß übertragen. Diese Manipulation erschien durch die sehr ähnlichen optischen Daten, insbesondere die Absorptionsvermögen beider Substanzen, gerechtfertigt.

Im einzelnen wurde so vorgegangen, daß von verschieden stark mit Fe_3O_4 belegten Baumwollappen die Reflexionswerte gemessen, hiernach die auf den einzelnen Baumwollstücken vorhandenen Fe_3O_4-Mengen mittels Salzsäure heruntergelöst und kolorimetrisch bestimmt wurden. Aus den so erhaltenen Eisengehalten und dem Gewicht der eingesetzten Baumwolle lassen sich zunächst die Eisenoxydmengen pro Gramm Baumwolle berechnen. Dividiert man diese Werte durch die spezifische Oberfläche der Baumwolle, welche nach Angaben der „Melliand-Merkblätter für die Textilpraxis, Januar 1951" im Mittel $2{,}4 \cdot 10^3$ cm²/g beträgt, so werden die Eisenoxydmengen pro Quadratzentimeter Baumwolloberfläche erhalten. Multiplikation dieser Werte mit dem Dichtequotienten führt schließlich zur gesuchten Ruß-Oberflächenkonzentration c. Der Dichtequotient β selbst ergibt sich wie folgt:

$$\beta = \frac{\varrho\ \text{Ruß}}{\varrho\ Fe_3O_4} = \frac{1{,}70}{5{,}17} = 0{,}33$$

Mit den korrespondierenden Reflexionswerten R ergeben die Konzentrationswerte den in Abb. 1 dargestellten Kurvenzug.

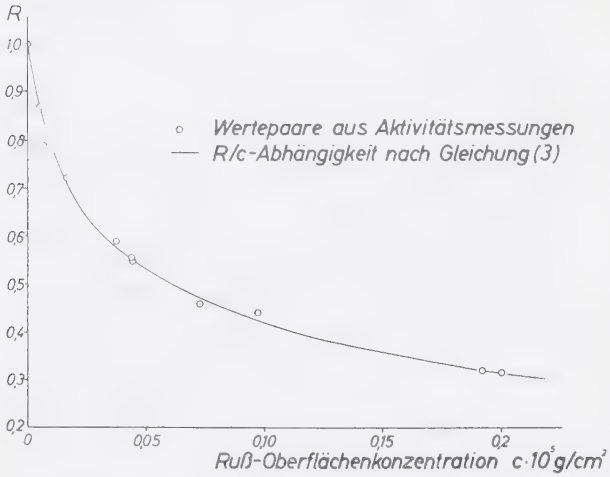


Abb. 1. Zusammenhang zwischen Reflexionsvermögen R und Ruß-Oberflächenkonzentration c nach Gleich. [3]

Dieser wurde mittels der Methode der kleinsten Fehlerquadrate erhalten und läßt sich durch die empirische Formel

$$c = 10^{-5}\{5{,}89 \cdot 10^{-2} \cdot \alpha - 0{,}40 \cdot \alpha^2 + 2{,}27 \cdot \alpha^3 - 4{,}28 \cdot \alpha^4 + 3{,}71 \cdot \alpha^5\}\ \text{g Ruß/cm}^2\ \text{Baumwolle, [3]}$$

in der α für den Ausdruck $(1 - R)$ steht, beschreiben. R ist durch den Ausdruck $R = R'/R_0$ definiert, in dem R_0 für das Reflexionsvermögen reiner Baumwolle, welches konventionell gleich eins gesetzt wurde, und R' für das Reflexionsvermögen rußbeladener Baumwollproben steht.

Zur Überprüfung des Sachverhaltes, ob die von Kubelka und Munk für die diffuse Reflexion erhaltene Gleichung [1] auch für das System Baumwolle/Ruß zutrifft, sind in Abb. 2 die Quotienten $(1 - R)^2/2R$ in einem Diagramm gegen c aufgetragen, wobei willkürliche R/c-Wertepaare aus der Interpolationskurve nach Gleichung [3] herausgegriffen wurden. Wie ersichtlich ist, wird Gleichung [1] nur im Bereich kleiner Konzentrationen erfüllt.

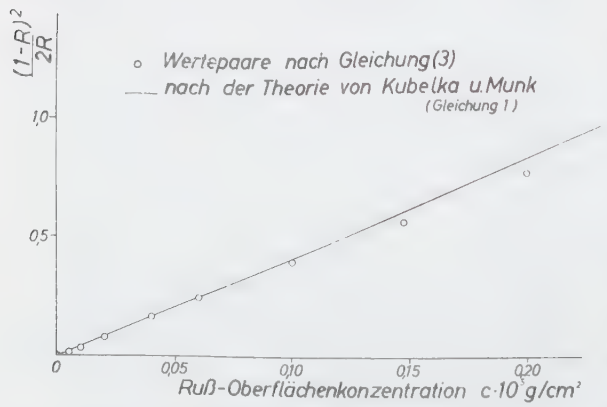


Abb. 2. Zusammenhang zwischen Reflexionsvermögen R und Ruß-Oberflächenkonzentration c: a) effektiv; b) nach Kubelka–Munk

Ergänzend sei bemerkt, daß die in der beschriebenen Weise für Fe_3O_4 erhaltene R/c-Abhängigkeit mit dem radioaktiven Eisenisotop Fe^{59} nachgearbeitet und bestätigt werden konnte. Die aus den Aktivitäten erhaltenen Meßpunkte sind – umgerechnet auf Ruß – in Abb. 1 als Kreise eingezeichnet (7).

Ferner muß erwähnt werden, daß die Berechnung der wahren Oberflächenkonzentration von Fe_3O_4 und Ruß nach Angaben über die spezifische Oberfläche der Baumwolle eine Näherung darstellt, da mit einem Mittelwert der Feinheiten aller herkömmlichen Baumwollsorten und nicht mit dem spezifischen Wert für die vorliegende Baumwolle gerechnet worden ist. Es wird jedoch später gezeigt, daß es über die Adsorptionsisotherme im System Baumwolle/Ruß möglich ist, die nach Gleichung [3] erhaltenen Daten auf die wahre Oberflächenkonzentration umzurechnen.

Die beschriebene Methode, die es gestattet, genäherte Werte für Pigmentoberflächenkonzentrationen an Textilien in g/cm² zu ermitteln, wird – wie schon eingangs ausgeführt – als Voraussetzung für eine Verfolgung der physikalisch-chemischen Vorgänge bei der Pigmentadsorption und -desorption an Baumwolle angesehen. Ihre Auswertung für diesen Zweck soll durch die folgenden Mitteilungen demonstriert werden.

Zusammenfassung

Als Grundlage für Untersuchungen über die Kinetik der beim Waschprozeß ablaufenden Pigmentadsorptions- und -desorptionsvorgänge wird auf empirischem Wege eine Gleichung entwickelt, die es gestattet, genäherte Werte für die Ruß- bzw. Eisenoxydkonzentration auf Baumwolle in g/cm² direkt aus Reflexionsmessungen zu errechnen. Die zur Interpretation der Pigmentschmutzentfernung früher häufig angewandte Gleichung nach der Theorie von Kubelka und Munk ist nur im Bereich kleiner Konzentrationen gültig, während bei höheren Konzentrationen größere Abweichungen auftreten.

Schrifttum

1) Kling, W., Z. Elektrochemie **59**, 260 (1955).
2) Kling, W. u. H. Lange, Kolloid-Z. **142**, 1 (1955).
3) Kubelka, P. u. F. Munk, Z. techn. Physik **12**, 593 (1931).
4) Vgl. E. Götte, Compte rendu du 1er Congrès Mondial de la Detergence I, 267 (Paris 1954).
5) Kortüm, G. u. H. Schöttler, Z. Elektrochemie **57**, 353 (1953).
6) Kortüm, G. u. G. Schreyer, Angew. Chem. **67**, 694 (1955).
7) Dieser Teil der Untersuchungen wurde in Gemeinschaft mit dem Isotopen-Laboratorium Dr. Sauerwein, Düsseldorf, durchgeführt.

Einseitige Vereinnahmung von Aufbausubstanz, Wachstum und Teilung bei dynaktiven Flüssigkeitspartnern durch Abbau von Oberflächenenergie

*Von H. Jebsen-Marwedel (Gelsenkirchen-Aachen)**)

Mit 2 Abbildungen in 5 Einzeldarstellungen (Eingegangen am 15. Oktober 1956)

Paare aus Flüssigkeiten A und B, die ineinander löslich sind, aber deren Differenz der spez. Gewichte (ϱ) und ihrer Oberflächenspannungen (σ) im umgekehrten Sinn voneinander abweichen, unterliegen an ihrer gemeinsamen Grenze beispielsweise gegen eine Gasphase (Oberfläche oder blasenförmiger Gaseinschluß) durch Abbau der Oberflächenenergie einer besonderen Dynamik ihrer Oberflächenaktivität. Sie sind dynaktiv (1), wenn $\sigma_A > \sigma_B$ und $\varrho_A < \varrho_B$. In dem entstehenden „Schlierenwirbelphänomen" liegt ein sowohl energetisch als auch substantiell aufschlußreiches Prinzip vor, das molekular gesteuert wird. Es ist gekennzeichnet durch eine einseitige Vereinnahmung des Stoffes B von einem wie eine „Zelle" gegen die Umgebung abgeschlossenen Raumteil A und ruft ein Anschwellen ihres Volumens hervor. Dabei wird u. U. ein Zerfall des ursprünglich einheitlichen Raumteils A hervorgerufen.

Ein in sich abgeschlossener Tropfen der Flüssigkeit A, auf B gebracht, wenn die Voraussetzung $\sigma_A > \sigma_B$ und $\varrho_A < \varrho_B$ erfüllt ist, führt ohne Zuführung irgendwelcher Energie von außen her zu einem Ablauf des Kräftespiels laut beigefügter Bildgruppe Abb. 1. Dabei kommt es schon bei einem einfachen Wassertropfen auf Essigsäure spontan zu einer räumlichen Aufteilung des Gebildes, die durch eine zentralsymmetrische Mikroströmung verursacht wird. Im Schnitt gesehen ergibt sich eine glatte Teilung, die gelegentlich – namentlich bei zäheren Medien – auch eine räumliche Trennung der neu entstandenen Raumteile im Gefolge haben kann.

Unterschiedliche Viskosität der beteiligten Flüssigkeitspaare, selbst im Verhältnis von 30000:1 (!), wie bei einer Glasschmelze einerseits, dem Paar H_2O/CH_3COOH andererseits, vermag an dem Ablauf dieses Prozesses nicht viel zu verändern. Nur der erforderliche Zeitfaktor wächst dementsprechend von der Größenordnung von Minuten auf viele Stunden an[1]). Damit ist die Allgemeingültigkeit des „Schlierenwirbelphänomens" an dynaktiven Flüssigkeitspaaren erwiesen.

Es tut sich die Frage auf, ob dieses Prinzip eine Berücksichtigung verdient auf anderen Gebieten, bei denen der Aufbau eines stofflichen Raumteils mit nachfolgender Teilung eine Rolle spielt bzw. grundsätzlicher Natur ist.

Abgesehen von der möglichen Beteiligung dieses Vorgangs an Stoffwechselvorgängen oder bei physiologischen Flüssigkeitspaaren wird die Aufmerksamkeit gelenkt auf die Vereinnahmung von Nährsubstanzen durch primitive Organismen. Mit allen Vorbehalten kritischer Bedenken sei daher trotz einer spekulativen Note dieser gewagten Analogie folgender Hinweis gegeben:

Bei der Erkundung einer Wirkungsweise lebendiger Substanz in bezug auf ihre ursprüngliche Vereinnahmung von Aufbaubestandteilen ist nicht mit der Vorstellung statistischer Ereignisse auszukommen (Bertalanffy u. a.). Wenn es aber gelingt, spezifische Kräfte nachzuweisen, welche die Wirksamkeit reiner Zufallsgesetze in dem Sinn einschränken, daß aus einer ans Unmögliche grenzenden Unwahrscheinlichkeit eine glaubwürdige Wahrscheinlichkeit werden kann, muß man phänomenologischen Sonderfällen erhöhte Aufmerksamkeit schenken. Selbst wenn es sich zunächst nur um einen Vorgang rein physikalischer Natur handelt, wird man einen morphologischen Anklang wenigstens für einen Teilbereich der komplizierten Vorgänge nicht ohne weiteres verwerfen dürfen.

Es gehört zu der Erforschung lebendiger Natur, sich vorstellen zu können, wie es ursprünglich dazu kam, daß der Raumteil eines

*) Gelsenkirchen, Niermannsweg 13.

[1]) Die immer wieder gestellte Frage nach der eigentlichen Ursache der Aufrechterhaltung des nur sehr langsam abklingenden Bewegungsvorganges wird am besten durch Hinweis auf den adäquaten Mechanismus des „Kampferschiffchens" beantwortet. Hier wie dort ist es eine „Verzehrkomponente", die den einmal ausgelösten Mechanismus in Gang hält: Im Falle des Kampfers liegt sie in Form der fortwährenden Verdampfung vor, in unserem Fall in Form des Inlösunggehens nach erfolgtem Einbruch von B in A über die Neubildung von Diffusionsflächen („Difformation"). Diese Verzehrung ist es, die den Weg freigibt für den Nachschub weiterer Moleküle, deren einseitige Marschrichtung eine Mikroströmung zur Folge hat, die hydrodynamischen Gesetzen folgt und damit eine Transportwirkung ausübt.

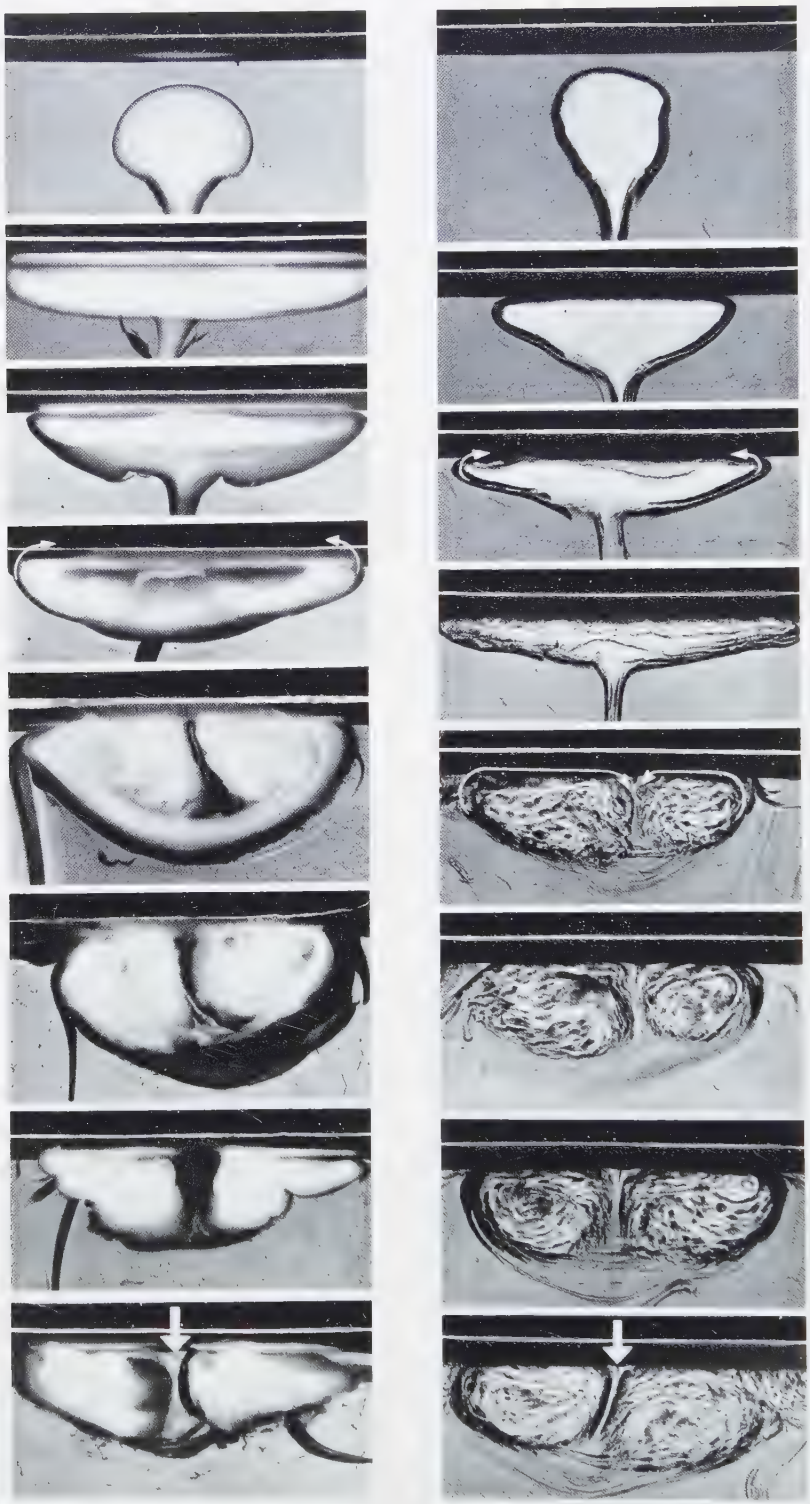


Abb. 1. Legende nebenstehend

Stoffes (A) Substanz aus der Umgebung (B) aufzunehmen, mit ihrer Hilfe zu wachsen, einem Teilungsvorgang zu unterliegen und damit eine der Grundbedingungen für seine Lebensfähigkeit zu erfüllen vermochte. Die Tatsache erscheint also von einer gewissen Bedeutung, daß es wirklich gelingt, sich unter ähnlichen Erscheinungen rein äußerlich eine Art Teilungsvorgang als Folge einer Vereinnahmung von Lösungen der Umgebung abspielen zu lassen. Damit liegt es nahe, das Kräftespiel „dynaktiver" Flüssigkeitspaare als einen Faktor anzusehen, der möglicherweise an der Ausbildung nährfähiger Substanz beteiligt ist (wenn man den Begriff „nähren" zunächst auf die spontan einseitige Vereinnahmung von Aufbaustoffen beschränkt).

Das Gesetzmäßige dieser Vorgänge trifft nicht nur bei reinen Substanzen zu, auch nicht allein für Lösungen, sondern ebenso für Emulsionen, Gele usw. Sowohl Milch als auch Eiweiß dürfen z. B. als stoffliche Beispiele angesehen werden, die dem Leben nahestehen. Der Nachweis gelingt ohne weiteres, daß beide (A) ebenfalls dem Prinzip der Dynaktivität unterworfen sind wie etwa hochpolymere Kolloide usw., sofern die Substanz ihrer Umgebung (B) sich in dem geforderten Verhältnis zu ihnen befindet (Abb. 2), in das sie aber durch geeignete Zuschläge leicht zu bringen sind. Sie nehmen z. B. leicht eine Lösung von Kohlehydraten auf, wenn deren Oberflächenspannung durch erniedrigende Zuschläge im Verhältnis zu A konvertiert wird.

Man könnte sich also vorstellen, daß sich eine zu lebensähnlichem Verhalten veranlagte Substanz als erste Annäherung an eine Lebensfunktion eine Nährlösung aus rein physikalischen Gründen einfach bisweilen von selbst einverleibte, und zwar über „Einbruch"stellen von Schlierenfäden. Es würde

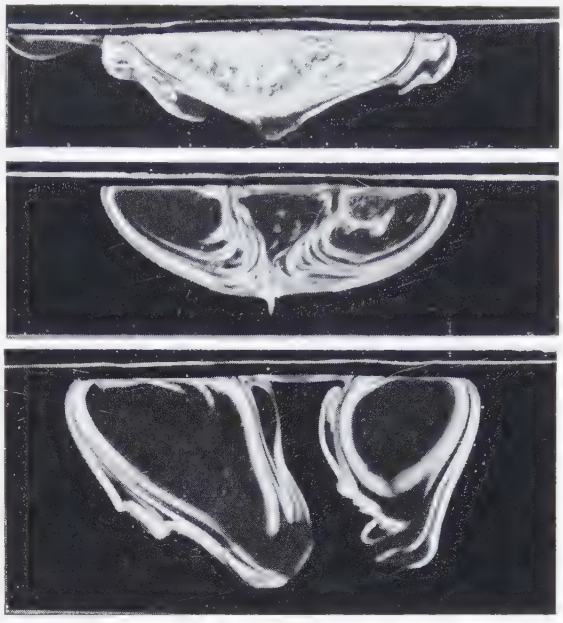


Abb. 2. Vgl. Text

sich dabei um einen schon vom Leblosen her vorbereiteten, den Funktionen des Lebens einen kleinen Schritt entgegenkommenden Mechanismus handeln, dem im Rahmen der Entwicklungsgeschichte des Organismus vielleicht eine gewisse Schlüsselstellung zukäme. Auch der Mechanismus eines nachfolgenden

Zu Abb. 1 (S. 138). Mikrophotographische Bildfolgen von Aufspaltvorgängen an organischen Substanzen (A), eingebettet in wäßrige Kohlehydratlösung (B), durch Zusatz von Alkohol in ein dynaktives Verhältnis zueinander gebracht. Durch einseitige Substanzaufnahme erfolgt eine selbsttätige Aufgliederung eines von unten an die Oberfläche einer „Nähr"lösung aufsteigenden tropfenförmigen Gebildes unter dem Einfluß von spezifischen Grenzflächenkräften.

Links: Aufsteigender Tropfen einer Fettemulsion (Milch). Es erfolgt zunächst eine abgeflachte Lagerung unter der Oberfläche. Der Einschluß „schwimmt" entsprechend dem geringen spez. Gewicht. Dann setzt infolge der Grenzflächenkräfte langsam eine „Organisation" des Umlaufprozesses ein. Durch die Vereinnahmung der Substanz aus der Umgebung über die gemeinsame Grenzfläche von der Oberfläche her tritt Volumzunahme ein. Es bildet sich eine Spaltkapillare aus. Im Zuge des gleichen Vorganges erfolgt eine Trennung in zwei Hälften, die mehr oder weniger koagulieren. Durch Zusatz geringer Mengen Säure zu B bildet A eine membranartige Grenzhaut aus. Beide Hälften lassen sich durch eine Sonde leicht auseinanderschieben.

Rechts: Dasselbe mit besonders lebensnaher Substanz A (Hühnereiweiß). Dauer des Teilungsvorganges etwa 4 Minuten (abhängig von der Viskosität). An der mit Pfeilen bezeichneten Stelle zeigt sich erstmalig, aber deutlich eine zur Spaltung neigende Orientierung des Gefüges. Beide Raumteile am Ende des Teilungsvorganges haben ungefähr das gleiche Volumen wie die einzelne „Zelle" am Anfang.

Die einzelnen Bilder wurden nicht alle dem gleichen Prozeß entnommen, sondern aus mehreren Abläufen zu einer geschlossenen Reihe zusammengestellt.

Aufnahmen nach dem Schlierenverfahren (Toepler-Schardin) mit der Leica. Gemischtes Auf- und Durchlicht. $M = 10:1$.

Die auf einigen Bildern nachziehenden Schlierenschwänze haften an der Wand der Küvette. Sie sind für den Vorgang praktisch ohne jede Bedeutung.

Die Darstellungen entsprechen einem Vertikalschnitt durch die sich bewegenden Präparate, absichtlich herbeigeführt durch die Anwendung einer durchleuchteten Küvette von nur 2 mm lichter Weite im Strahlengang des Schlierenverfahrens.

Teilungsprozesses käme dann auf Grund einer Beteiligung dieser Vorgänge auf eine etwas höhere Stufe der Wahrscheinlichkeit zu liegen.

Es erscheint angebracht, das Verhalten niedriger Organismen oder von Zellsubstanzen zu der sie betreffenden Nährlösung wie überhaupt das Verhältnis physiologischer Säfte und am Stoffwechsel beteiligter Körperflüssigkeiten zueinander durch Messung der Werte ihres spezifischen Gewichtes im Verhältnis zu ihrer Oberflächenspannung darauf zu untersuchen, ob „Dynaktivität" vorliegt oder (z. B. durch Gärungsprozesse mit gasigen Ausscheidungsprodukten) ausgelöst werden kann. Sie und anderweitige Erscheinungen der grenzflächenenergetischen Vorgänge sind viel weiter verbreitet, als es auf den ersten Blick scheint (2), (3). In diesem Fall würde automatisch eine Vereinnahmung von Aufbausubstanz eintreten müssen; in ihrem Gefolge steht eine laminare, fibrillare oder zellulare Aufteilung des ursprünglich homogenen Raumteils in mehrere.

Hinzu kommt die Tatsache, daß der Materialtransport längs gemeinsamer Grenzflächen durch Abbau von Oberflächenenergie unter gewissen Voraussetzungen auch in Form der Vereinnahmung eines Lösungsbestandteils entgegen dem Konzentrationsgefälle vor sich zu gehen vermag. Die Vorstellung einer Beteiligung dynaktiver Kräfte bei Minimalorganismen läßt also auch unter diesem Gesichtspunkt einen Ausblick offen.

Zusammenfassung

Nicht nur einheitliche Flüssigkeiten oder Lösungen, sondern auch Emulsionen und kompliziert aufgebaute Substanzen wie Eiweiß usw. unterliegen dem stofflichen Transport durch Grenzflächenkräfte bei „dynaktiven" Lösungspartnern. Ihre Raumteile unterliegen spontan dem gleichen zentralsymmetrischen Teilungsvorgang, dessen Mechanismus bei Prozessen an niedrigen Organismen beteiligt sein könnte.

Schrifttum

1) H. Jebsen-Marwedel Kolloid-Z. **137**, 118 (1954) (dort weiteres Schrifttum); s. auch: Glastechn. Ber. **29**, 233–238 (1956).

2) W. Jettmar und F. C. Roesler, nach H. Jebsen-Marwedel, Kolloid-Z. **123**, 2–11 (1951).

3) K. Sigwart und H. Nassenstein, VDI-Z. **98**, 453–461 (1956).

Aus dem Ospedale Maggiore in Triest (Italien)

Mikroskopische Beobachtungen an antiken Gläsern

Von Carlo Koch

Mit 19 Abbildungen

(Eingegangen am 4. August 1956)

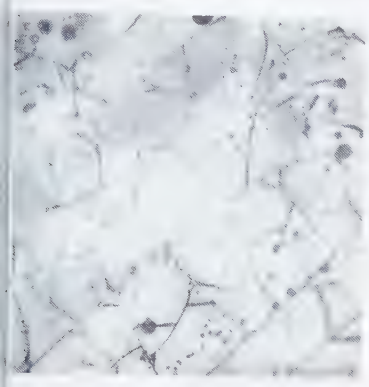
Den Anlaß zu dieser Veröffentlichung bilden einige Analogien zwischen mikroskopischen Befunden an antiken Gläsern und solchen an trockenen Schichten hochmolekularer Flüssigkeiten; über letztere habe ich in dieser Zeitschrift (**145**, 7, 1956) berichtet. An Fragmenten moderner geblasener Gläser, welche ich zum Vergleich herangezogen habe, sind die meisten der hier zu beschreibenden Befunde nicht zu erheben. Doch kommen, wie bereits in der oben angeführten Arbeit erwähnt, an Tonglasuren und optisch bearbeiteten Glasflächen den hier aufgezeigten wesensgleiche Erscheinungen vor. Es sei bereits hier angedeutet, daß die Dünne der Schichte, welche bei Tonglasuren ursprünglich ist, bei optischem Glasmaterial durch Politur erzeugt wird, das Auftreten von den Austrocknungssprüngen gleichenden Phänomenen mit bedingt.

Einsichtnahme in die mir zur Verfügung stehende technische Literatur und Umfragen haben mich in der Ansicht bestärkt, daß bisher Veränderungen an antiken Gläsern mikroskopisch nicht bearbeitet worden sind.

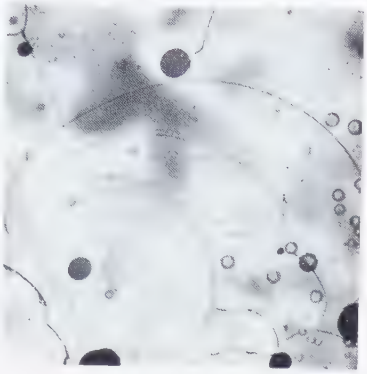
Das Material zu diesen Untersuchungen, welches aus sechs Gefäßscherben besteht, entstammt den Ausgrabungen im Bereich römischer Siedlungen in Aquileia (bei Grado). Das Alter dieser Gegenstände geht auf das erste bis zweite Jahrhundert n. Chr. zurück[1]).

Diese Scherben waren für diese Untersuchungen besonders geeignet, da sie mir ohne vorhergehende Reinigung zugestellt worden waren; ich möchte hier erwähnen, daß nicht nur Spülen, sondern auch Pinseln oder Wischen einen erheblichen Teil der zu beobachtenden Einzelheiten verschwinden läßt, soweit diese der Oberfläche des untersuchten Materials angehören. Die Dicke der Glasscherben betrug 0,5–1,75 mm. Sie waren der Form des ursprünglichen Gefäßes nach durchgebogen. An zahlreichen Stellen war makroskopisch eine lebhafte Opaleszenz zu sehen, an anderen Stellen wohl Färbungsversuche als blaue oder olivgrüne Stellen. Die gesamte Oberfläche dieser Glasfragmente wurde unter dem Mikroskop abgesucht und die bemerkenswerten Stellen mittels Tusche bezeichnet. Ritzversuche wurden mit

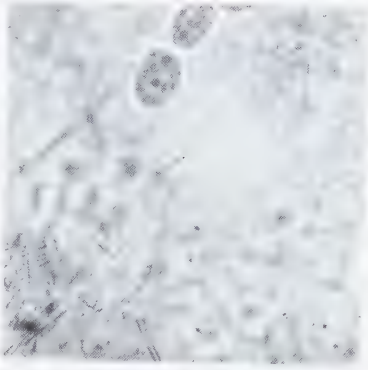
[1]) Ich verdanke dieses Material der Güte des Kurators des archäologischen Museums zu Aquileia, Prof. Dr. G. Brusin.



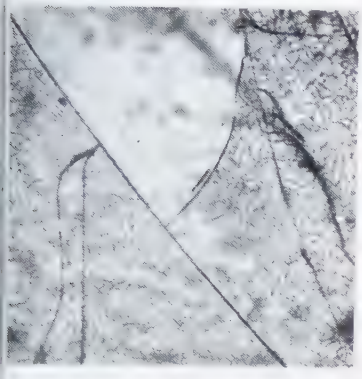
1



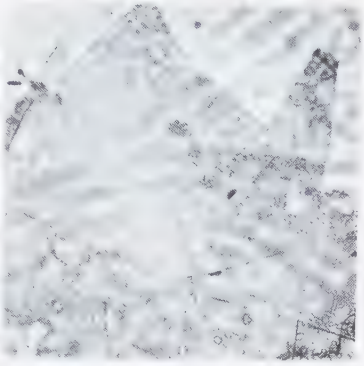
2



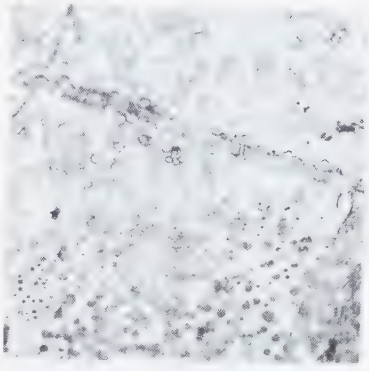
3



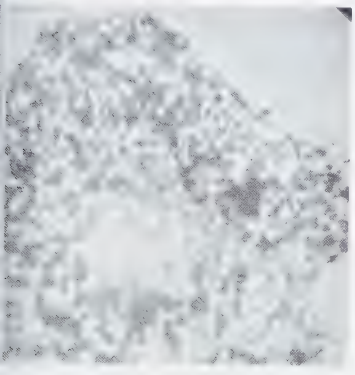
4



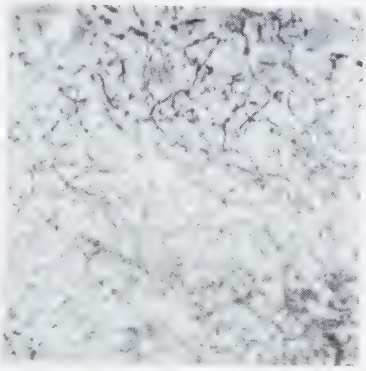
5



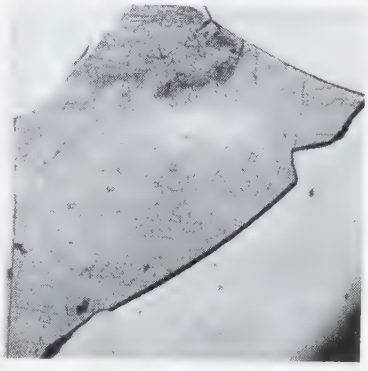
6



7



8



9

Abb. 1–9. Vgl. Text

einer Stahlnadel durchgeführt, deren Kuppe 0,2 mm im Durchmesser zeigte. Einzelne der zu beschreibenden oberflächlichen Lamellen wurden mittels einer Nadel von der eigentlichen Oberfläche des Glases abgehoben. Sie lassen sich zwar leicht an der Oberfläche verschieben, haften jedoch bei Abhebungsversuchen eigentümlich auf der Unterlage fest. An manchen Stellen war die Oberfläche einzelner Scherben von Flechten überzogen. Ich konnte diese Flechten aus Erdfragmenten, welche in einem zylindrischen Glasstück enthalten waren, züchten. Auf diesen, dem Thema etwas entlegenen Umstand verweise ich hier, weil als Stoffwechselexkrete der Flechten Flechtensäuren angegeben worden sind, welche vermutlich einen Anteil an der Ausbildung der hier zu erörternden Veränderungen haben[2]) könnten. Auch Ritzspuren durch Gebrauch der Gefäße wurden an einzelnen erhabenen Stellen dieser Scherben gefunden.

Beschreibung der mikroskopischen Befunde

Vergr. 45×, falls nicht anders angegeben.

Abb. 1 zeigt innerhalb einer oberflächlichen, in Zusammenhang mit der Unterlage belassenen Schicht eine Anzahl annähernd gerader oder leicht bogenförmiger langer Sprünge, welche das abgebildete Areal in einige Felder teilen. Innerhalb dieser sieht man krumme, teils zu einem Halbkreis oder Kreis geschlossene Linien. Einzelne dieser Linien zeigen in ihrem Verlauf eine stetig zunehmende Breite. Bei stärkerer Vergrößerung (252×) erscheinen diese krummen Linien nicht als „kompakte" Gebilde, sondern wie aus feinsten Körnchen zusammengesetzt. Manche sind endwärts fiederförmig aufgesplit-

[2]) Straßburger, E., Lehrbuch der Botanik (Jena, 1911).

tert. Sie können die nächstgelegenen langen Sprünge erreichen oder auch innerhalb der von den letztgenannten gebildeten Arealen liegen. Jedenfalls sind, analog zu den Austrocknungssprüngen, in trockenen Schichten hochmolekularer Flüssigkeiten Überkreuzungsfiguren der einzelnen Sprünge nicht zu sehen. Auf die mutmaßliche Ursache dieses kennzeichnenden Merkmals der Austrocknungssprünge habe ich in meiner eingangs erwähnten Veröffentlichung besonders hingewiesen.

Abb. 2 zeigt ebenfalls innerhalb einer oberflächlichen Schicht gelegene Sprünge, welche als polyzyklische Kurven ein links – unten im Bilde – gelegenes Zentrum umgeben. Von diesen Bogen gehen in etwa radiärer Richtung Sprunglinien aus. Auch diese ammonshornförmige Anordnung der Sprünge kommt, wenn auch selten, in angetrockneten Schichten hochmolekularer Flüssigkeiten vor.

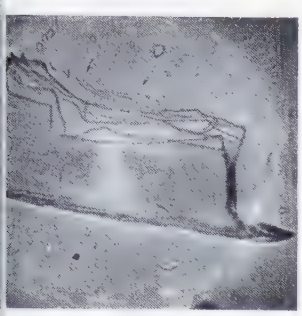
Abb. 3. Gleich hier zum Vergleich durch Gebrauch bedingte Ritzspuren. Der Verlauf der einzelnen Ritze ist meist gradlinig, Überkreuzungsfiguren sind, zum Unterschied von Austrocknungssprüngen, sehr häufig. Abb. 4 zeigt eine oberflächliche Platte der Glassubstanz, deren Dicke ungefähr 1 μ beträgt. An dieser Schicht fehlt eine etwa dreieckige Partie. Die Begrenzung dieses Ausfalls ist annähernd gradlinig. Innerhalb der Schicht sind einige lange Sprünge zu erkennen. Dichtgelagerte krumme kurze Sprünge bilden eine netzförmige Unterteilung. Auch diese dichten Netze kommen in trockenen Schichten hochmolekularer Flüssigkeiten vor. Abb. 5 zeigt ein weiteres Bild einer oberflächlichen Schicht gradlinig zackiger Begrenzung. Auch hier lange annähernd gradlinige Sprünge, deren Verlauf die Grenzen der Platte fortsetzt. Dies bedeutet, daß diese oberflächlichen Schichten durch die Sprünge in Plättchen aufgeteilt werden, deren einige dann abblättern. Im Bereiche der Randpartien sind, neben einer nicht weiter auflösbaren Punktierung, rosetten- und drusenförmige Gebilde verschiedenen Durchmessers zu sehen. Diese stellen Kristallstrukturen dar, wie solche in trockenen Tropfen salzhaltiger hochmolekularer Mischlösungen vorkommen. Diese Kristallstrukturen sind ganz oberflächlich gelegen und überragen das Niveau der Platte. In der nächsten Abb. (6) sind gleichartige Kristallstrukturen zu erkennen. Die in diesen Abb. 5 und 6 sichtbare diffuse Marmorierung entsteht durch unscharfe Einstellung auf tiefere Abschnitte der Glaswand, in welcher streifig oder fleckig angeordnet Unterschiede des Brechungsindexes innerhalb der Glassubstanz bestehen. Diesen und anderen optischen Phänomenen, welche in den nächstfolgenden Präparaten zur Ansicht gelangen werden, aber auch an trocknenden und trockenen Schichten hochmolekularer Flüssigkeiten zu beobachten sind, ist eine separate Mitteilung vorbehalten. Abb. 6 zeigt neben Befunden, welche mit denjenigen der Abb. 5 übereinstimmen, den Verlauf eines mit einer Stahlnadel beigebrachten Ritzes. Der Verlauf des Ritzes ist durch aneinandergereihte etwa dreieckige Splitter oberflächlicher Lagen des Plättchens gekennzeichnet. Die Basis dieser Splitter ist der Ritzrille zugewendet, innerhalb welcher körnige Fragmente der aufgerissenen Substanz zu erkennen sind. Bevor ich die Beschreibung dieser, im Verhältnis zu den folgenden eher dicken Plättchen verlasse, möchte ich erwähnen, daß in diesen neben kleinblasigen Aussparungen auch Einschlüsse vorkommen, welche ich als Kohleteilchen bestimmen konnte. Diese Teilchen sind wohl durch Funkenflug des als Heizmaterial verwendeten Holzes bedingt. Die Deutung, warum diese Einschlüsse in diesen oberflächlichen Plättchen zu finden sind, während sie in tieferen Schichten des Glases fehlen, steht immerhin aus. Abb. 7 zeigt ein Plättchen und Einschlüsse bei stärkerer Vergr. (252×).

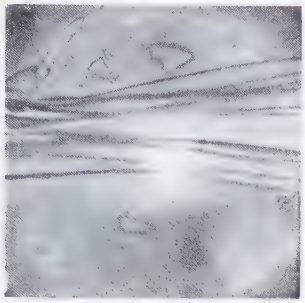
Zum Abschluß dieser Gruppe von Abbildungen zeigt Abb. 8 die eingangs erwähnten Flechtenrasen, die beträchtliche Teile der Oberfläche dieser antiken Gläser überziehen.

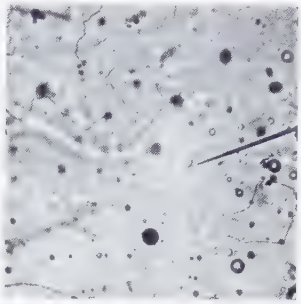
Abb. 9 zeigt ein mittels einer Glasnadel von seiner Unterlage abgehobenes Plättchen. (Die in der oberen Ecke sichtbare Schwärzung ist durch die Kittsubstanz entstanden, welche das abgelöste Plättchen auf dem Objektträger festhielt.) Im Bild ist eine Querstreifung zu erkennen. Ferner ein oberflächlicher Belag, welcher aus unregelmäßig begrenzten Schollen besteht, welche so angeordnet sind, daß sie zum Teil in der Richtung der tieferen Streifung verlaufen. Die Deutung dieser schollenartigen Auflagerungen wie auch der Querstreifung steht aus. Abb. 10 und 11 zeigen je ein abgehobenes strukturloses Plättchen bei stärkerer Vergr. (252×). Man erkennt, daß diese Plättchen aus mehreren planparallelen Lagen bestehen, welche dem Bruchrand entlang einander überschneiden. Abb. 11 zeigt ein Plättchen, welches durch Druck mit einem stumpfen Glasstäbchen gespalten worden war. Das Plättchen ist in mehrere Lagen aufgesplittert, deren Zahl unter dem Mikroskop bestimmt wurde. An diesen Bruchpräparaten konnte die Dicke der einzelnen planparallelen Lamellen bestimmt werden: Sie beträgt 0,2–0,3 μ pro Lamelle. Abb. 12 zeigt die dünnsten in diesem Material sichtbaren Blättchenbildungen. Im Zusammenhang mit der Unterlage sieht man bei diesen dünnsten Blättchen landkartenförmige Umrisse. Die Blättchen selbst sind strukturlos. Sie tragen keine Sprünge noch Auflagerungen kristalliner Natur, auch keine Einschlüsse. Eine Analogie mit trockenen Schichten hochmolekularer Flüssigkeiten besteht darin, daß auch bei den letztgenannten sehr dünne Schichten keine Austrocknungssprünge aufweisen. Die Höhe dieser dünnsten Blättchen konnte nicht ermittelt werden.

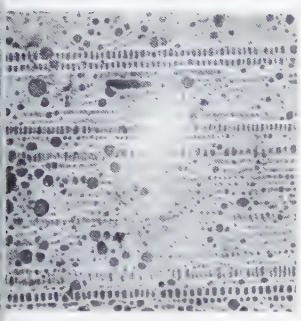
Die nächstfolgende Gruppe von Abbildungen zeigt Erscheinungen, welche nicht an der Oberfläche, sondern im Innern der Glaswand auftreten.

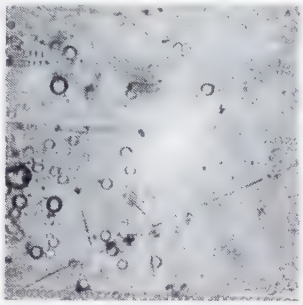
Abb. 13, 14 und 15 zeigen die gleiche Stelle bei hoher, mittlerer und tiefer Einstellung. Bei hoher Einstellung sind unregelmäßig verteilt oder auch zu Gruppen angeordnet scheibenförmige Schwärzungen zu sehen. Falls diese Scheiben einander berühren, platten sie einander an der Berührungslinie ab, so daß diese Linien annähernd gerade erscheinen und dem Komplex ein waben- oder, bei Zusammentritt mehrerer Scheiben, rosettenförmiges Aussehen verleihen. Bei dieser hohen Einstellung sind die Begrenzungen der einzelnen Scheiben und der einzelnen diese Wabe oder Rosetten bildenden Elemente als helle Umrandung zu erkennen. Besonders auffallend sind die zu langen geraden Linien periodisch, auch in Doppeletagen angeordneten, ebenfalls hell umrandeten palisadenförmigen Gebilde. Die Einzelelemente dieser Reihen sind, mit einigen Ausnahmen, annähernd viereckig. Bei Doppeletagen können die Gebilde der beiden Reihen gleichgroß oder auch der Größe und Form nach verschieden sein. Die im Bilde vertikalen hellen Trennungslinien zwischen den Einzelelementen einer Doppelreihe fallen kaum jemals mit denjenigen der zugeordneten zweiten Linien zusammen, sondern sind um Bruchteile der Breite der Einzelelemente gegeneinander verlagert. Diese Verlagerung wird durch je zwei lichte Punkte, welche den Fußpunkten der vertikalen Trennungslinien entsprechen, angezeigt. Bei mittlerer Einstellung sind einzelne schwarz umrandete scheibenförmige Gebilde verschiedenen Durchmessers zu sehen. Einige der oben beschriebenen, aus periodisch aneinandergereihten palisadenförmigen hellumrandeten Schwärzungen bestehenden Reihen, welche bei hoher Einstellung sehr deutlich zu sehen sind, sind hier kaum als helle ovale aneinandergereihte Gebilde zu sehen

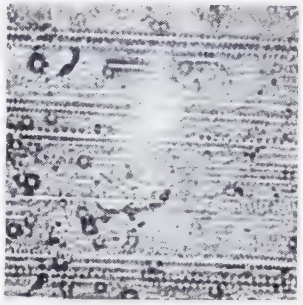

10

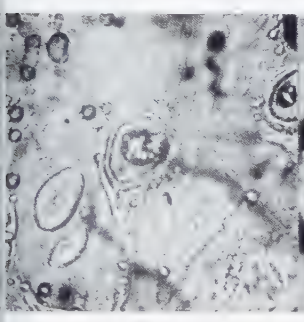

11

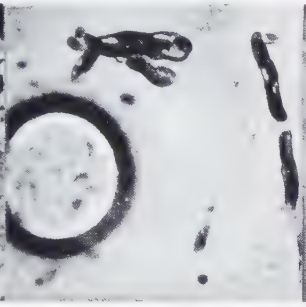

12

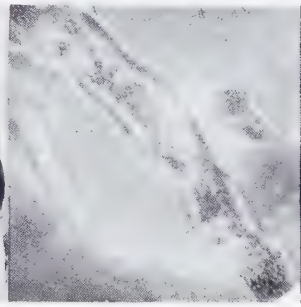

13


14


15


16


17


18

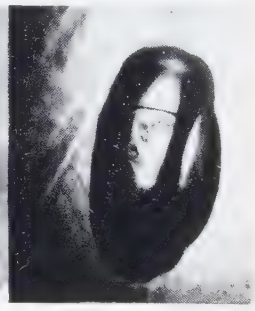

19

Abb. 10–19. Vgl. Text

Bei Beobachtung am Mikroskop sind diese Reihen etwas deutlicher, weil ein heller „Reflex" jedem einzelnen Gebilde zugeordnet ist, der bei Kopfbewegungen über dem Okular seine Stelle innerhalb des Ovals ändert. Bei tiefer Einstellung zeigen einige der scheibenförmigen Gebilde einen breiten schwarzen Rand und einen zentralen Lichtfleck. Die zu Reihen angeordneten Elemente sind hier durch Lichtpunkte vertreten, welche etwa dem Mittelpunkt jedes einzelnen Elementes entsprechen. Von diesem Leuchtpunkt strahlen in rechtwinkliger Anordnung sehr helle kurze Linien aus. Auch kommen, durch anomalen Verlauf dieser Lichtzüge gegeben, dreieckige, x-förmige oder rhombische Lichtbilder vor. Hier sei angemerkt, daß die einzelnen Reihen nicht in einer Ebene innerhalb der Glaswand liegen, so daß die sich ergebenden Bilder bei den verschiedenen Einstellungen nicht für alle Reihen gleichartig ausfallen. Abb. 16 zeigt, neben den schon beschriebenen scheibenförmigen Gebilden, schräg im Bilde verlaufende bandförmige Auflagerungen. Diese Bänder haben fein gezackte Ränder und stimmen im Wesen mit den schollenförmigen Auflagerungen überein, welche in Abb. 9 aufgezeigt wurden. In tieferen Schichten gelegen sind an mehreren Stellen mehrfach konturierte Gebilde zu sehen. Diese Begrenzungen sind durch annähernd ovale Ringe gegeben, in welchen helle und dunkle Linien konzentrisch abwechseln. Innerhalb zweier mehrfach umgrenzter Stellen befindet sich je eine annähernd blasenförmige Schwärzung, welche mit sehr zahlreichen Lichtpunkten versehen ist. Abb. 17 und 18 (Vergr. 252×) zeigt einen kugelförmigen Hohlraum mit Dentritus und schlauchförmige Gebilde, welche zu einer Linie ausgerichtet oder knotenförmig verschlungen sind. Bei stärkerer Vergr. ist zu beobachten, daß auch diese schlauchförmigen Gebilde einen körnigen Inhalt besitzen, welcher stellenweise bei Betrachtung unter dem Mikroskop und wechselnder Beleuchtungsrichtung glitzert. Zum Schluß dieser Bilderreihe Abb. 19 (Vergr. 252×), welche einen olivenförmigen Hohlraum zeigt, welcher in seinem Innern ein sehr zartes gefaltetes Häutchen enthält.

Aufgezählt stellen sich die an antiken Gläsern erhobenen Befunde wie folgt dar:

Oberfläche

1. Dünnste landkartenförmig begrenzte Lamellen, strukturlos-homogen, von der Unterlage als Lamelle nicht ablösbar. Sprünge nicht vorhanden.

2. Dickere aus mehreren planparallelen Lamellen zusammengesetzte Plättchen. Die einzelnen Lamellen und somit die Plättchen sind strukturlos, homogen. Sprünge nicht vorhanden. Von der Unterlage ablösbar, splittern die Plättchen bei Druck in Lamellen auf. Bruchlinien haben einen linearen Verlauf. Die Plättchen sind den Glimmerplättchen ähnlich.

3. Dicke, einheitliche nicht aus Einzellamellen zusammengesetzte Plättchen. Von der Unterlage abhebbar als polygonale Areale. Lange Sprünge von geradem oder leicht bogenförmigem Verlauf, ohne Überkreuzungsfiguren derselben. Im Bereich der einzelnen, durch die längeren Sprünge aufgeteilten Areale kurze kreis- oder halbkreisförmige oder kürzeste Netzfigur bildende Sprünge vorhanden. Ritzversuche zeigen hochgradige Spröde dieser Plättchen.

Glaswand

1. Vereinzelte oder zu Gruppen vereinigte blasige Aussparungen in der Glassubstanz.

2. Zu langen Reihen periodisch angeordnete palisadenförmige Aussparungen, auch als Doppeletagen vorkommend.

3. Große kugel- oder schlauchförmige Aussparungen, deren Inhalt aus körnigem, teils kristallinen Detritus oder aus dünnsten abgelösten Häutchen besteht.

Zur ersten Gruppe wäre nochmals anzumerken, daß strenge Analogien zwischen den eben zusammengefaßten Befunden und solchen an trockenen Schichten hochmolekularer Flüssigkeiten bestehen. An Glasflüssen treten die beschriebenen Erscheinungen im Laufe von Jahrhunderten auf, bei trocknenden Schichten hochmolekularer Flüssigkeiten innerhalb Stunden oder Tagen. Eine wesentliche Verwandtschaft zwischen beiden Substraten auf molekularem Niveau ist als Arbeitshypothese anzunehmen. So sind Kristalle, welche in der Natur sehr langsam wachsen, im Laboratorium rasch aus ihren Mutterlaugen zu erzielen. Schließlich sei darauf hingewiesen, daß gegen die Auffassung von „Glas als Flüssigkeit" vom physikalischen Standpunkt aus kein Einwand besteht. Zur zweiten Gruppe ist zu bemerken, daß diesen hier aufgezeigten Befunden hauptsächlich optische Phänomene zugrunde liegen. Diesen ist, im Verein mit anderen optischen Erscheinungen an verschiedenen Substraten, eine zusammenfassende Mitteilung vorbehalten. Hier sei nur auf den Inhalt der an der Glaswand auftretenden Aussparungen hingewiesen. Die kristalline oder häutchenförmige Ablagerung in den Hohlraum selbst hat eine gewisse theoretische Bedeutung, da für diese Ablagerung atmosphärische Einflüsse ausgeschlossen werden können.

Zusammenfassung

Vorliegende Mitteilung berichtet über mikroskopisch faßbare Befunde, welche die Oberfläche archäologischer, geblasener Gläser im Sinne von „Entglasung" oder „Rekristallisation" betreffen; ferner über Befunde im Innern der Glaswand. Die Oberflächenbefunde bestehen in: 1. dünnsten Blättchen, welche unter dem Lichtmikroskop als strukturlos erscheinen, 2. dickere, in der Aufsicht ebenfalls strukturlose Schichten, welche aus einzelnen, dünnen, planen, parallel gelagerten Lamellen zusammengesetzt sind, 3. Schichten, welche Sprünge aufweisen, die denjenigen gleichen, welche in trockenen Schichten hochmolekularer Flüssigkeiten beschrieben worden sind.

Im Innern der Glaswand kommen lange Reihen gradlinig ausgerichteter, etwa wabenförmiger Aussparungen vor, welche auch in Doppeletagen auftreten können. Ferner größere schlauchförmige oder großblasige Aussparungen, welche einen körnigen, teils glitzernden Detritus enthalten. Besonders beachtenswert sind einige morphologische Ähnlichkeiten zwischen den Befunden an archäologischen Gläsern und trockenen Schichten hochmolekularer Flüssigkeiten. Diese Analogien bildeten den Anlaß zur Veröffentlichung dieser Studie.

From the Chemistry Department Lucknow University Lucknow (India)

Finely Divided Solids as Emulsifiers Part III

Emulsions Stabilised by Miscellaneous Solids

By L. N. Mukerjee and S. N. Srivastava

With 2 tables

(Received August 4, 1956)

Introduction

In the first two papers of this series [Kolloid-Z. **147**, 146 (1956); **149**, 35 (1956)] the deterioration of emulsions stabilised by hydrous oxides and hydroxides and basic salts of metals was examined by the size frequency technique.

All these agents promoted oil in water emulsions which in spite of their coarseness were fairly stable. The work has now been extended to systems stabilised by other solids in general like bentonite, clays, carbonates, sulphates, arsenates, arsenites and phosphates of metals. Clays in various forms such as fuller's earth, china clay, kaolin and bentonite are generally used as adhesive agents and emulsifiers in industry. The active principle of clays is hydrated aluminium silicate which

as the property of taking up large volumes of water, orming a colloidal gel. Bentonite is sometimes processed with magnesia to render it more readily dispersible n water. The arsenicals are the most widely used inrganic insecticides: from 50 to 60 per cent of the world otal production is used in the United States. Arsenates f calcium and lead have been extensively used as ruit sprays. The use of copper phosphate as substitute or Bordeaux mixture has been suggested as a fungicide y Young and Beckenbach (1). Roberts (2) ndicated that the addition of lime and bentonite in he proportion of 2 pounds of copper phosphate, pounds of bentonite and 4 pounds of hydrated lime o 50 gallons of water increased the adhesive properties nd lessened the phytocidal action. Carbonate of calcium as been used by Pickering (3). From the survey of he solids used as adhesive agents or emulsifiers, it will e seen that the property of emulsification is possessed y a large number of them, but due to coarseness and ften instability, they are rarely used in industry.

The purpose of this paper is to follow the leterioration of these emulsions in the course f one month by the size frequency technique f King and Mukerjee (4) and to quantiively measure their stabilities.

Results and Discussion

As usual the emulsions were all of kerosene n water. They were prepared by taking one ercent suspension of the agent in 50 c.c. of ater to which another 50 c.c. of oil was dded in small quantities at a time. The mixure was first hand shaken, followed by homoenisation through the small domestic cream nachine. Size frequency analysis was done nmediately and at different intervals of ime. Some typical size frequency results are iven in table 1. The bentonite stabilised mulsions are initially very fine, there being 3.6 per cent of particles of dia. 1 μ, while he largest size present was only 10 μ. This of the same order as the homogenised soap emulsions of King and Mukerjee (5). After one month of standing there was a slight change, the percentage of 1 μ globules falling to 65.8 per cent while that of 10 μ increasing to 2 per cent. But in the second month the deterioration was rather rapid, a good percentage of globules of size 15 μ to 25 μ appearing. This change is remarkable and must be due to some changes in the bentonite structure as previously observed by King and Mukerjee (6). Emulsions stabilised by all other agents were as coarse as those obtained by us in our previous papers and were reminiscent of hydroxides or basic salts stabilised emulsions, the initial dispersion varying from 5 μ to 30 μ. Thereafter a gradual increase in the size of the globules is observed and after a month a certain percentage of 40 to 45 μ appeared. Even at this stage there was just 4 to 10 per cent of separation of free oil, inspite of the relatively large increase of globule diameter.

It has been emphasised in previous papers that the analysis of a freshly prepared emulsion gave little indication of its stability, the degree of dispersion being unrelated to this property. In table 2, therefore, are collected the areas of interface per gram of oil of the emulsions both when freshly prepared and at different intervals of time. It is once again seen that the area of interface decreases regularly with time, and in the less stable emulsions the rate of decay appears to be great. The change of specific area with time is plotted for the emulsions 57, 66 and 68 as shown in fig. 1. The curves representing the degradation of emulsions are all very similar. Here too we find as in our previous papers on

Table 1

ercentage distribution of oil droplets of different size in homogenized kerosene oil emulsions stabilized by miscellaneous solids

ean. Dia. (μ)	Emul. No.	0 56	7 56	14 56	30 56	60 56	0 66	4 66	7 66	14 66	30 66	0 68	4 68	7 68	14 68	30 68
		83.6	79.3	67.8	65.8	35.5	- -				-			-		—
2.5		12.3	14.5	23.2	23.2	16.4	—	—	—	—	—	--	—	—	—	—
3.5		1.5	3.2	4.2	4.8	8.2	-	- -	-	—		-	- -	—	—	—
5		1.5	1.8	2.9	4.2	10.6	46.1	43.9	42.8	41.8	38.1	55.3	48.6	40.9	26.8	23.0
0		1.1	1.2	1.9	2.0	10.4	22.7	17.6	15.4	12.3	10.1	18.8	17.9	16.4	11.1	8.5
5						8.2	27.6	20.5	19.7	19.1	19.6	12.2	14.5	12.9	12.4	11.5
0						7.4	3.6	16.9	20.5	21.1	24.9	6.6	9.3	12.3	14.4	10.3
5						3.3		1.1	1.6	5.1	2.5	3.8	5.7	8.2	13.1	13.9
0										0.6	3.9	3.3	4.0	7.6	8.5	11.5
5											0.9			1.7	11.8	12.2
0															1.9	7.9
5																1.2
	Oil Separation	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1%	4%
	Agent			Bentonite						Aluminium arsenite				Calcium arsenate		

. B.: Suffixes over the Emulsion No. in the above table denote the No. of days that have elapsed.

Table 2
Specific area, stabilities and separation of oil from kerosene oil emulsions stabilized by miscellaneous solids

Emul. No.	Stabilizing Agents	Specific Interface in sq. cm. per gm. oil (all values × 10^3) quantities in bracket being the per cent oil separated on the particular day					Stabilities (all values × 10^3)	
		immediately	on 4th day	on 7th day	on 14th day	on 30th day	on 14th day	on 30th day
56	Bentonite	25.05	—	24.3	22.34	21.48	32.8	34.3
57	Calcium Carbonate ...	5.354	5.025	4.570 (1)	4.287 (3)	3.299 (8)	30.36	20.70
58	Lead Carbonate	4.887	4.042 (2)	2.877 (5)	2.280 (13)	Broken	15.01	—
60	Barium Carbonate ...	4.373	4.103	3.634 (1)	3.386 (3)	2.417 (11)	27.61	20.58
61	Strontium Carbonate .	3.436	3.254	2.882	2.563	2.165 (1)	19.49	39.28
62	Antimony Arsenate ..	3.125	2.615	2.325 (2)	2.051 (6)	Broken	19.73	—
63	Copper Arsenate	9.612	9.427	7.410	5.595	3.423	9.61	16.65
64	Lead Arsenate	3.823	3.014 (1)	2.735 (4)	2.178 (9)	1.576 (19)	11.77	25.58
65	Cupric Arsenite	8.046	7.450	6.000	4.046	3.048	6.99	32.28
66	Aluminium Arsenite .	5.215	4.441	4.275	3.898	3.500	22.54	66.26
67	Alumina	3.753	3.371	2.587 (1)	2.294 (3)	Broken	21.29	—
68	Calcium Arsenate	3.788	3.570	3.134	2.551 (1)	2.221 (4)	11.66	54.80
69	Bismuth Oxychloride	4.189	4.012	3.265	3.110 (1)	2.572 (3)	47.89	39.86
70	Copper Phosphate ...	6.790	6.752	5.195 (2)	4.468 (6)	3.396 (14)	16.81	25.35
71	Nickel Phosphate	3.153	3.264	2.957 (1)	2.708 (3)	2.311 (8)	22.43	30.00

emulsions stabilised by hydroxides or basic salts of metals that there is an initial rapid decrease in the interfacial areas for the first four or seven days. Thus in good emulsions like 66 and 68 stabilised by aluminium arsenite and calcium arsenate, the interfacial areas were 5.215 × 10^3 and 3.788 × 10^3 sq. cm. per gm. oil on the first day, but on the 4th or 7th day it became 4.441 × 10^3 and 3.134 × 10^3 sq. cm. per gm. oil, but there after it became more regular, altwough in the case of calcium arsenate about 4 per cent oil separation took place on the 30th day. In the case of less stable emulsions like 58, 62, 63, 65 and 67 stabilised by lead carbonate, antimony arsenate, copper arsenate, cupric arsenite and alumina the initial rapid decrease continued even after one week and some of them completely broke after one month like 58, 62 and 67. In emulsions 57, 60, 64, 69 and 70 stabilised by calcium carbonate, barium carbonate, lead arsenate, bismuth oxychloride and copper phosphate, the initial rapid fall became very much less after one week or fortnight like those of 66 and 68 which where definitely of high order of stability. Thus we see that it is rather difficult to give a correct picture of the stabilities. Consequently with all the emulsions under study, stabilities during the secondary slow changes on the 14th and 30th days are given in table 2 because for practical purposes the dispersion and stability of these older emulsions will usually be much more important from the technical point of view than the values for the freshly prepared samples.

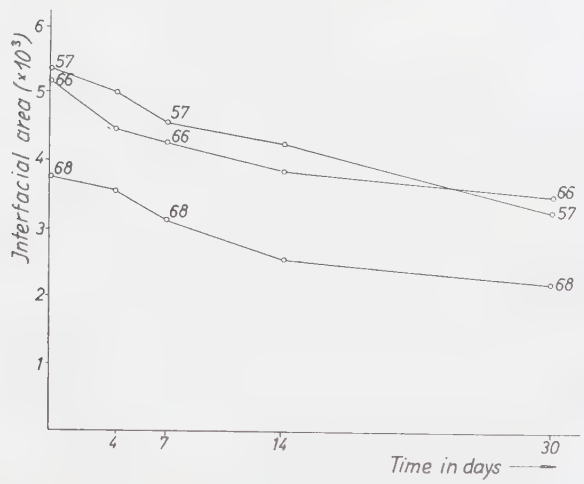


Fig. 1. Interfacial area as function of time

Pearse and Norton (7) found that in the commercial calcium arsenates, basic arsenate may predominate. According to Goodwin and Martin (8) hydrolysis of the calcium arsenate takes place in aqueous suspension and results in the formation of calcium hydroxide.

$$Ca(HAsO_4) + 2H_2O = Ca(OH)_2 + H_3AsO_4 .$$

The calcium hydroxide is slowly changed by the action of atmospheric carbondioxide to the carbonate, and soluble arsenic is liberated. Goodwin and Martin (9) found that carbondioxide exerts a similar action on basic calcium arsenate although at a slower rate. Our view is that calcium carbonate so generated is in very finely dispersed state and therefore after 14 days the emulsion stability increases considerably from 11.66 × 10^3 to 54.80 × 10^3 on the 30th day due to additive effect of calcium carbonate generated. The same is true of aluminium arsenite, which on

hydrolysis gives aluminium hydroxide, a very good agent and here too we find emulsion stability increases from 22.54×10^3 to 66.26×10^3. Similar hydrolysis probably occurs with antimony, copper, and lead arsenates but their hydroxides as was noted in our first paper do not give emulsions of very high order of stabilities and hence there is not a marked increase in the stability factor.

Among the carbonates precipitated by taking a very dilute solution of their chloride and adding slowly in the cold dilute alkali carbonate, it is observed that strontium carbonate gives the best emulsion with stability 39.28×10^3 followed closely by carbonates of barium and calcium. Carbonates and basic salts always behave as good insoluble inorganic salt emulsifiers; thus barium or calcium carbonates formed more stable emulsions than their sulphates which had little or no emulsifying efficiency. It is difficult to give direct evaluation, since the properties of the emulsions produced varied so much with the method of preparation and, more especially, with the concentration of the reagents used in preparation. The physical state of the precipitate appeared to be more important. Thus a compact suspension of bismuth oxychloride gave what appeared to be a poor oil – in water emulsion; when, however, such a suspension had been dissolved in the minimum amount of hydrochloric acid and reprecipitated by pouring into a large volume of water, the washed precipitate gave relatively fine and stable emulsion having stability of the order of 39.86×10^3. Other solids like basic lead carbonate, bismuth carbonate, bauxite, kieselguhr, zinc oxide, antimony oxychloride and sulphides of arsenic and antimony gave very unstable emulsions which broke either at once or in a few hours.

General Conclusion

Size frequency analysis is of considerable theoretical importance as it is now fully realised that a perfect theory of emulsions must imply the quantitative facts of the size and number of the dispersed globules. We believe that for assessing an emulsion for practical and industrial purposes not only the initial size distribution but the rate of change of the area of interface with time must be taken into consideration, as these two sets of data combined give an accurate picture of the behaviour of the emulsion. Our investigation clearly shows that all solids have the property of promoting emulsions. These emulsions, although coarse, are at times more stable than soap or natural colloid stabilised emulsion. At first there is a slight rapid deterioration but soon it stabilises itself and the rate of decay is very slow with little or no oil separation, partly due to high viscosity. The high stability supports our previous statement that emulsion stability is unrelated to degree of dispersion. The physical state of the precipitate has much to do with the stability. As a rule solids precipitated at either very high or very low concentration have the maximum emulsifying capacity. Thus there are regions of maximum degree of dispersion and we have observed that the finer the dispersion, the more efficient become its emulsifying properties. Also gelatinous precipitates capable of absorbing water are good emulsifying agents. Ageing of the precipitate also brings about remarkable changes on the emulsifying properties of the precipitates.

As a brief summary of our investigations on solids as emulsifying agent we find that:–

1. hydroxide or hydrous oxide emulsions are by far the most stable emulsions especially those of Al, Cr, Fe, Th, Ti, Ni and Sn,

2. basic salts of Fe, Ni, Zn and Al come next. The basic sulphates are superior to basic carbonates,

3. arsenates and arsenites, when hydrolysis takes place slowly, are also equally efficient,

4. carbonates when precipitated from very dilute solutions also give stable emulsions. Strontium carbonate is the best,

5. bentonite which has the advantage of both soaps and solid stabilised emulsions as far as size distribution is concerned is the best amongst the clays and hence finds much use in industry.

Summary

The authors have examined many inorganic solids like bentonite, carbonates, sulphates, sulphides, oxychlorides, phosphates, arsenates, and arsenites of metals, as emulsifying agents and found that they all give coarse emulsions but some of them give quite stable emulsions and may be useful for technical application. The bentonite stabilised emulsions are initially very fine and in one month the change in globule size is rather small but in the second month the deterioration is rather rapid due to some changes in its structure. Carbonates are far superior to sulphates, which have little or no emulsification property. There are distinct regions of maximum degree of dispersion brought about by precipitation at either very high or very low concentration of the solid. The finer the dispersion the better the emulsifying properties as is clearly seen in the case of bismuth oxychloride. The arsenates and arsenites of calcium and aluminium are very good agents. It

may probably be due to the fact that slow hydrolysis produces gelatinous precipitate or fine particles of carbonates formed by the action of air. Emulsions stabilised by aluminium arsenite or calcium arsenate may be used as insecticides, as arsenic compounds are highly toxic to all forms of animal life.

Acknowledgement

The authors wish to acknowledge their gratefulness to Dr. A. Chatterji, D. Sc., Dr. Ing. (Berlin), Professor and Head of the Chemistry Department, Lucknow University, for providing laboratory facilities and to the authorities of S.R.G.C., U.P. for giving monetary help.

References

1. Young and Beckenbach, Phytopath **25**, 40 (1935).
2. Roberts, Phytopath **25**, 32–33 (1935).
3. Pickering J.C.S. **91**, 2001 (1907).
4. King and Mukerjee J.S.C.I. **58**, 243 (1939).
5. King and Mukerjee J.S.C.I. **57**, 431 (1939).
6. King and Mukerjee J.S.C.I. **58**, 243 (1939).
7. Pearse and Norton, J. Amer. Chem. Soc. **58**, 1104–1108 (1936).
8. Goodwin and Martin J. Agri. Sci. **16**, 596–606 (1926).
9. Goodwin and Martin J. Agri. Sci. **16**, 596–606 (1926).

From the Chemistry Department Lucknow, University Lucknow (India)

Bordeaux Mixture and Related Compounds as Emulsifiers

By L. N. Mukerjee and S. N. Srivastava

With 2 tables

(Received September 12, 1956)

Introduction

Although compounds of sulphur have been used as fungicides for many years, they were quite ineffective in controlling the downy mildew (Peronospora viticola), a serious pest in vineyards that endangered the entire French grape industry. Millardet and Gayon (1) first described the preparation of Bordeaux mixture which gave protection to vineyards from the mildew. Later on many workers studied the chemical reactions taking place between calcium hydroxide and copper sulphate used in the preparation of the Bordeaux mixture.

They recognized three types of Bordeaux mixture: "acid Bordeaux", "neutral Bordeaux" and "alkaline Bordeaux". Pickering (2) was first to make a thorough study of the reactions which took place in the preparation of the Bordeaux mixture and found that a series of basic copper sulphates and basic copper calcium sulphates was formed depending upon the amount of lime used per unit of copper sulphate to precipitate the mixture. He also used the mixture as an emulsifying agent and found it an efficient emulsifier. Martin (3) found that the initial product was a basic sulphate, $[Cu(OH)_2]_3\ CuSO_4$ when less than .75 equivalent of calcium hydroxide had been added to one equivalent of copper sulphate and further additions of alkali decomposed the above salt with the elimination of the sulphate ion, resulting in the formation of a blue hydrated cupric oxide which retained a portion of the free sulphate present by adsorption.

Many other workers namely Butler (4), Holland, Dunbar, and Gilligan (5) had investigated the physical methods of preparing Bordeaux mixture. Butler ascertained that the physical state of the precipitate of Bordeaux mixture depended to a large extent on the dilution of the salts and the manner in which they were brought together. Several copper lime dusts have been reported from time to time, using copper sulphate and calcium hydroxide in intimate mixture. In this work, however, Pickering's method (loc. cit.) for preparing Bordeaux mixture using lime and copper sulphate has been followed and corresponding ratios of barium hydroxide and strontium hydroxide have been used with copper sulphate to prepare other related compounds. Soda Bordeaux, the so called Burgundy mixture which was first prepared by Masson (6) and later studied by Mond (7), Heberlein and Pickering has been prepared by Pickering's method. Zinc Bordeaux (8) and nickel Bordeaux have also been prepared. The various precipitates obtained have been used as emulsifiers and their emulsifying efficiency has been studied by the size frequency technique of King and Mukerjee (9).

Results and Discussion

As before emulsions were prepared by taking a one per cent suspension of the Bordeaux mixture precipitates in water with different concentrations of kerosene of high boiling point. They were first handshaken intermittently and then homogenized through a domestic cream machine. The deterioration of emulsions in the course of one month was followed by size frequency analysis and their respective stabilities calculated. In the table (I and II) are collected the areas of the interface per gm. of oil of the various emulsions when freshly prepared and at different intervals thereafter. It is once again seen that there is decrease of interfacial area with time.

From the table (I and II) it is at once evident that the best emulsions are formed when the oil content is small, the stabilities of the emulsions increasing with decreasing concentrations of the oil. Thus emulsions No. 74, 77, 80, 83 and 86 in which ratio of oil to the water is 20:80 have stabilities ranging from 37.04×10^3 to 61.04×10^3 while in the emulsions No. 75, 78, 81 and 84 where the ratio is 50:50 the range of stabilities is 24.90×10^3 to 31.74×10^3 only. Also in low content oil emulsions the initial interfacial area is higher than in the corresponding emulsions with higher concentration of the oil as is evident by comparing emulsion

Table I

Specific Area, Stabilities and Separation of Oil from Kerosene Homogenized Emulsions Stabilized by Bordeaux Mixture

Emul. No.	Ratio of copper sulphate to the alkali used in the precipitation of the mixture	Ratio of water to oil used in the emulsification	Specific Interface in sq. cm./gm. oil (all values $\times 10^3$), quantities in bracket being the per cent of oil separated on the particular day					Stabilities (all values $\times 10^3$) on 30th day
			Immediately	on 4th day	on 7th day	on 14th day	on 30th day	
	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$:CaO							
72.	1:.166	50:50	4.596	3.446(4)	2.818(14)	Broken	—	—
73.	1:.166	60:40	4.557	2.824(6)	2.290(21)	Broken	—	—
74.	1:.166	80:20	7.210	6.695	4.768(1)	3.759(3)	2.984(5)	37.04
75.	1:.181	50:50	2.618	2.535	2.392(1)	2.139(3)	1.753(9)	24.90
76.	1:.181	60:40	2.994	2.936	2.673(1)	2.365(2)	2.050(6)	42.83
77.	1:.181	80:20	3.262	3.058	2.882	2.689(1)	2.417(4)	52.97
78.	1:.200	50:50	4.066	3.996	3.390)1)	2.797(3)	2.198(8)	28.93
79.	1:.200	60:40	5.032	4.694	3.937	3.298(1)	3.828(4)	45.20
80.	1:.200	80:20	6.922	6.830	5.100	4.718	4.196(1)	56.38
81.	1:.269	50:50	2.998	2.860	2.607(1)	2.393(3)	1.949(8)	31.14
82.	1:.269	60:40	2.778	2.759	2.643	2.528(1)	2.350(4)	45.45
83.	1:.269	80:20	4.696	4.639	4.107	3.920	3.543	59.70
84.	1:1	50:50	3.336	3.316	2.827(1)	2.530(3)	2.097(7)	31.74
85.	1:1	60:40	4.043	3.966	3.667(1)	3.466(2)	3.145(6)	46.22
86.	1:1	80:20	6.400	6.310	5.416(1)	5.037(1)	4.644(4)	61.04

No. 86 having an initial interface of 6.4×10^3 sq. cm./gm. oil with emulsion No. 84 which has the initial interface of 3.336×10^3 sq. cm./gm. oil. The effect of increasing concentration of lime on the stability of emulsion is also made clear as the ratio of calcium hydroxide to copper sulphate is increased from 0.166:1 to 1:1. Out of the different Bordeaux mixtures the one prepared by taking lime and copper sulphate in the ratio 1:1, gave the emulsions with best stabilities. Lime used in excess of one equivalent gave emulsions of very low stabilities owing, in all probability, to the antagonistic effect of excess of calcium sulphate formed.

It was observed by Pickering and others that the fungicidal action of Bordeaux mixture depends upon the liberation of normal copper sulphate by action of atmospheric carbon dioxide. A certain time elapses before the fungicidal action commences because the basic sulphate of copper is not attacked by carbon dioxide until all the basic sulphate of calcium has been decomposed. The delay in the action of fungicide would, therefore, be less, provided only sufficient amount of lime has been used to produce basic sulphates of copper alone instead of the double sulphates of copper and calcium. Accordingly the emulsions stabilized by the various salts in which the ratio of lime was not in excess of one equivalent have higher insecticidal value. If, however, the amount of lime used in the precipitation of the Bordeaux mixture was greater than one equivalent, the insecticidal efficiency will be almost destroyed because the excess of basic calcium sulphate formed will retard the action of atmospheric carbon dioxide to liberate soluble copper sulphate which is so necessary for the fungicidal action to come into play.

Further, if lime is used as precipitant, one cannot use the higher concentrations of copper sulphate as well, as they yield emulsions with very low stability. It was observed that strong solutions of copper sulphate and excess of lime always resulted in a highly compact product which produced quasi emulsions. This will also inhibit the phytocidal action because of the large excess of basic calcium sulphate produced which has to be eliminated before the action begins.

Bordeaux mixture is a fairly good emulsifier and this led the authors to prepare similar compounds using barium hydroxide and strontium hydroxide as precipitants of copper sulphate. The ratios of these hydroxydes to copper sulphate were the same as used with lime. It was observed that the compounds so precipitated gave emulsions whose stabilities were of the same order as those of copper hydroxide emulsions reported in the first paper. Pickering (loc. cit.) found that when copper sulphate solution is neutralised by baryta, the point of initial alkalinity was identical with that of permanent alkalinity. The reason given by him was connected with the insolubility of barium sulphate formed. Hence it is believed that no basic salts of the type observed by Pickering and others in case of Bordeaux mixture are formed when copper sulphate was precipitated by barium hydroxide or strontium hydroxide, and pre-

Table II

Specific Area, Stabilities and Separation of Oil from Kerosene Homogenized Emulsions Stabilized by Compounds Related to Bordeaux Mixture

Emul. No.	Ratio of copper sulphate to the alkali used in the precipitation of the mixture	Ratio of water to oil used in the emulsification	Specific Interface in sq. cm./gm. oil (all values $\times 10^3$), quantities in bracket being the per cent of oil separated on the particular day					Stabilities (all values $\times 10^3$)
			Immediately	on 4th day	on 7th day	on 14th day	on 30th day	on 30th day
	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$:BaO							
87	1:.181	50:50	2.770	2.700	2.411	2.145(5)	1.781(13)	24.32
88	1:.181	60:40	3.280	3.142	2.880	2.617	2.226	31.21
89	1:.181	80:20	3.871	—	3.211	2.801	2.338	33.98
90	1:.200	50:50	2.777	2.670	2.635(1)	2.371(4)	1.988(10)	24.38
91	1:.200	60:40	3.021	2.990	2.728	2.448(1)	2.096(5)	31.38
92	1:.200	80:20	3.352	2.292	2.734	2.553	2.170(2)	34.81
93	1:.269	50:50	4.297	4.014	3.340	2.966(1)	2.208(4)	24.38
94	1:.269	60:40	6.363	6.036	5.569	3.708(1)	2.927(3)	32.75
95	1:.269	80:20	6.210	5.847	4.487	3.607	2.968	35.23
96	1:1	50:50	3.138	2.849	2.713(1)	2.350(3)	1.891(9)	27.55
97	1:1	60:40	4.726	4.119	3.250(1)	2.879(3)	2.328(9)	33.62
98	1:1	80:20	6.316	5.747	4.369(1)	3.627(3)	2.845(6)	34.08
	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$:SrO							
101	1:.269	60:40	4.702	4.395	3.661(1)	3.010(4)	2.415(10)	29.69
104	1:1	60:40	7.950	7.680	5.046(1)	3.864(4)	2.509(9)	25.24
105	nickel Bordeaux	60:40	3.110	2.944	2.492(2)	2.390(2)	2.175(3)	71.42
106	soda Bordeaux	60:40	3.730	3.484	3.325(1)	3.128(3)	2.929(9)	53.35
107	Burgundy mixture	60:40	3.970	3.456	3.417	2.772(2)	2.418(4)	56.78
108	zinc Bordeaux	60:40	Quasi-emulsion.					

cipitates obtained are really hydrated copper oxide.

The hope of finding an emulsifying agent superior to Bordeaux mixture stimulated preparation of other compounds similar to it.

Burgundy mixture or soda Bordeaux was prepared by the method of Pickering who had shown that as in the case of Bordeaux mixture the composition of the precipitates depended upon the amounts and proportions of copper sulphate and sodium carbonate. Two types of Burgundy mixture were prepared having ratios of copper sulphate to sodium carbonate as 4:7.38 and 4:4.25. In the resulting emulsions, although the initial interfaces were of the order of 3.730×10^3 sq. cm./gm. oil and 3.970×10^3 sq. cm./gm. oil (Table II), the stabilities were as high as 53.35×10^3 and 56.78×10^3. The chief advantage of Burgundy mixture is that the oil content could be increased to 40% without effecting the stabilities much. Thus the stabilities of emulsions No. 106 and 107 are comparable with those of emulsions No. 77, 80, 83 and 86 in which the concentration of oil was only 20%.

Nickel Bordeaux which was prepared by adding 1.24 gms. of calcium oxide to 4.13 gms. of nickel sulphate gave emulsion (No. 105) with initial interface of 3.11×10^3 sq. cm./gm. oil and stability as high as 71.24×10^3. Here too the high stability of the product may be explained by envisaging the formation of the basic salt of nickel or its hydroxide with adsorbed sulphate ions because both basic sulphate and hydroxide of nickel stabilized emulsions were of high order of stabilities as noticed in the first and second paper of the series "Finely divided solids as emulsifiers". On the other hand zinc Bordeaux prepared by adding 1.1 gms. of calcium oxide to 1.6 gms. of zinc sulphate gave a mass which could not emulsify the oil properly and resulted in quasi-emulsions.

As has been already pointed out the power of emulsification is not innate in a particular substance but depends upon fineness of grains, its adhesiveness and quantity and nature of the oil employed. Thus some of the precipitates which gave true and good emulsions were quite incapable of producing such stable emulsions, after the precipitates were dried and finely powdered. Hence the Bordeaux mixture and the allied substances in order to be effective emulsifiers must be made immediately before use.

Conclusion

The present work indicates that the emulsions stabilized by Bordeaux mixture and related compounds are on the whole coarse but stable like the hydroxide stabilized emulsions. There is an optimum concentration of the reactants used in the formation of the compounds. Any high concentration either of the metal or the alkali results in the formation of less stable emulsions. The fungicidal value is also destroyed. For practical pur

poses the emulsions with low oil content are preferable because they are more stable and less bulky. Attempts to prepare the above emulsifiers in the dried form, which although more convenient to handle, give products which are very much inferior to those prepared immediately before use.

Acknowledgement

The authors wish to acknowledge their gratefulness to Dr. A. C. Chatterjee, D.Sc., Dr. Ing. (Berlin), Professor and Head of Chemistry Department, Lucknow University, for providing laboratory facilities and to the authorities of Scientific Research Grant Committee, Uttar Pradesh, for giving monetary help.

Summary

Bordeaux mixture precipitates and related materials have been examined as emulsifying agents. It is found that Bordeaux mixture is quite an efficient emulsifier. The emulsions produced are in general coarse but stable like hydroxide stabilized emulsions. The emulsion obtained with nickel Bordeaux is best of all and possesses high stability comparable with the stabilities of emulsions stabilized by basic sulphate of nickel or its hydroxide. On the other hand zinc Bordeaux could not emulsify the oil properly and formed quasi-emulsions. Where barium hydroxide and strontium hydroxide have been used as precipitants, the range of the stabilities of emulsions obtained is the same as that of copper hydroxide stabilized emulsions because in these cases the precipitates formed are really hydrated copper oxide. An optimum concentration is necessary to produce effective compounds. Higher concentrations either of the metal or the alkali are detrimental both to the stability and insecticidal capability of the emulsions. Low content oil emulsions are more stable than those, where concentration of the oil is higher, and they are more convenient for practical purposes. Drying of the precipitates which effects its adhesiveness, destroys its emulsifying efficiency. Hence freshly precipitated mixtures are to be preferred.

References

1) Millardet, J., Agr. Prat. **49**, 513–516; 801–805 (1885).
2) Pickering, J. Chem. Soc. **91**, 1988–2001 (1907).
3) Martin, Ann. Appl. Biol. **19**, 98–120 (1932).
4) Butler, Phytopath. **4**, 125–180 (1914).
5) Gilligan, J. Agr. Research **34**, 677–686 (1927).
6) Masson, J. Agr. Prat. **51**, 814–816 (1887).
7) Mond and Heberlein, J. Chem. Soc. **115**, 908 to 922 (1919).
8) Kadow, Trans. Ill. State Hort. Soc., **68**, 240 to 257 (1934).
9) King and Mukerjee, J. S. Chem. Ind. **58**, 243 (1939).
10) Mukerjee and Srivastava, Kolloid-Z. **147**, 146–152 (1956).
11) Mukerjee and Srivastava, Kolloid-Z. **149**, 35–38 (1956).

From the Department of Chemistry, Lucknow University, Lucknow (India)

A Study of the Surface-Tension of the Systems: Water-0.2 N Sodium Salts of the Fatty Acids-butanol-1 in Presence of Free Acids and Free Sodium Hydroxide

By A. N. Bose and K. N. Mehrotra

With 2 Tables

(Received August 9, 1956)

Introduction

From the survey of the literature it is revealed that a large amount of work has been done on the surface-tension of surface active agents in aqueous solutions.

The effect of salts, acids and alkalies on the surface-tension of aqueous solutions of soaps has also been studied but the effect of organic nonelectrolytes has not been extensively studied. Angelescu and Popescu (1) first studied the effect of cresols on the surface-tension of aqueous solutions of sodium-salts of fatty acids. Hutchinson (2) and Desalbres (3) measured the surface-tension of aqueous solutions of soaps in presence of organic additives. A study of the surface-tension of sodium salts of fatty acids (C_3 to C_8) in a mixture of water and different alcohols has been made by Bose and Misra (4).

In the present work the surface-tension of the systems: water-0.2 N sodium salts of fatty acids-butanol-1 has been studied with a view to finding out the presence of micelles at different concentrations of butanol-1. The effect of free acids as well as of free sodium hydroxide on the surface-tension of these systems has also been studied.

Experiment

All the chemicals have been purified and the solutions have been prepared by the methods given in the previous communication (5). The surface-tension of the solutions has been measured in a thermostat at $35 \pm 0.5°$c by Traube's stalagmometer. The density of the solutions has been measured by means of a pycnometer. The results obtained are given in Tables I and II.

Results and Discussion

Effect of alcohol on the surface-tension

From the results given in the tables it is clear that as the concentration of alcohol increases from 5% to 50%, the sur-

Table I

Surface-tension of the systems: water-0.2N sodium salts of fatty acids-butanol-1 in presence of free acids

Surface-tension in dynes/cm. Temp. 35 ± .05°C

% of acid neutralized	Sodium salts of the acids	Concentration of butanol-1 in volume %									
		5%	10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%	90%
25%	Na-laurate									23.13	23.46
	Na-myristate									23.38	23.66
	Na-palmitate									22.47	23.30
	Na-stearate									23.54	
50%	Na-laurate		22.77						22.96	23.01	23.09
	Na-myristate		23.36						23.24	23.35	23.36
	Na-palmitate								22.04	22.24	22.29
	Na-stearate								23.30	23.47	
75%	Na-laurate	24.07	23.79	22.15	22.14	22.11	22.11	22.65	22.81	22.89	22.94
	Na-myristate	24.86	24.76	23.18	22.84	22.76	22.72	22.83	23.17	23.30	gel
	Na-palmitate	gel	25.71	23.20	22.64	22.47	21.76	21.82	21.96	22.17	gel
	Na-stearate	gel	24.47	23.54	23.12	22.92	22.82	23.11	23.28	23.38	gel
100%	Na-laurate	25.93	23.83	22.06	22.03	22.01	22.00	22.73	22.80	22.96	23.05
	Na-myristate	26.90	24.92	23.08	22.77	22.77	22.76	22.81	23.11	23.20	gel.
	Na-palmitate	gel.	26.12	23.25	22.97	22.89	21.77	21.78	21.85	21.92	gel.
	Na-stearate	gel.	26.40	23.43	22.99	22.89	22.84	23.03	23.98	23.28	gel.

face-tension decreases in case of all the soaps and it attains almost a constant value in the alcohol concentration region between 30% to 50%. Above 50% alcohol concentration, the surface-tension increases as the alcohol concentration increases from 60% to 90%. Similar difference in behaviour has also been observed in viscosity measurements. It has been suggested that this is due to the fact that the nature of the micelle changes above 50% alcohol concentration. Up to 50% concentration the hydrophilic oleomicelles are formed and above 50% butanol-1 concentration lipophilic hydromicelles are formed.

Effect of free acids on the surface-tension

As the amount of free acid decreases, the surface-tension of the solutions containing 5% and 10% butanol-1 increases and this increase in the surface-tension continues till 100% of the acid is neutralized. This is probably due to the fact that at lower concentrations of butanol-1, as free acid is also incorporated in the micelles, the size of the micelles in acid soap is bigger than in the neutral soaps and therefore the surface-tension of the acid soap is lower than that of the neutral soap. The values of the surface-tension of 75% and 100% neutralized acid solutions in presence of 20% to 50% butanol-1 are almost constant due to the formation of mixed micelles of alcohol and soaps.

In the solutions containing higher concentrations of butanol-1, the surface-tension of neutral soap is lower than the acid soap. This may be due to the fact that at higher concentrations of butanol-1, free acid exists as simple molecules in solution and is not incorporated in the micelles; therefore the size of the micelles in neutral soap solutions are bigger than in acid soap and hence the surface-tension in neutral soap is lower than that of the acid soap.

Table II

Surface-tension of the systems: water-0.2N sodium salts of fatty acids-butanol-1 in presence of free sodium hydroxide

% of butanol-1	Sodium salts of the acids	Concentration of free sodium hydroxide					
		0.2 N	0.4 N	0.6 N	0.8 N	1.0 N	1.2 N
5%	Na-laurate	24.85	24.42	23.76	23.23	22.61	21.83
	Na-myristate	25.92	24.56	24.60	24.12	23.68	
10%	Na-laurate	22.35	22.27	22.03	21.44		
	Na-myristate	24.22	23.95	23.59			
	Na-palmitate	25.14	24.73	24.44			
	Na-stearate	25.22	25.01	24.62			
20%	Na-laurate	21.76					
	Na-myristate	22.93					
	Na-palmitate	23.01					
	Na-stearate	23.47					

Effect of free alkali:

The surface-tension of the solutions containing 0.2 N free sodium hydroxide is lower than the neutral solutions containing the same amount of butanol-1 in case of all the soaps. Further addition of free sodium hydroxide results in the decrease of the surface-tension. The explanation for this behaviour is that in presence of alkali, the hydrolysis of the soap is suppressed and hence the activity of the salt and the concentration of the salt in the solution increases and therefore the surface-tension decreases.

Summary

The surface-tension of neutral soap as well as of acid soap solutions in presence of different concentrations of butanol-1 has been determined. It has been concluded that up to 50% butanol-1 concentration, the hydrophilic oleomicelles exist and above 50% butanol-1 concentration lipophilic hydromicelles are formed. It has also been observed that the addition of free sodium-hydroxide to soap solutions, decreases the surface-tension of the solutions and this decrease in surface-tension is due to the fact that the excess of alkali suppresses the hydrolysis.

References

1) Angelescu, E. and Popescu D. M., Kolloid-Z. **51**, 247; 336 (1930).
2) Hutchinson, E.; J. Colloid Sci. **3**, 413–424 (1948).
3) Desalbres, L.; Bull. Soc. Chim. (France) **1950**, 26–28.
4) Bose, A. N. and Misra, J.; Kolloid-Z. **139**, 165 to 167 (1954).
5) Bose, A. N. and Mehrotra, K. N.; J. Colloid Sci., 250–253 (1956).

Aus dem Textilchemischen Laboratorium der Firma Chemische Fabrik Stockhausen & Cie., Krefeld

Ein Versuch zu einer valenztheoretischen Begründung des feinstrukturellen Verhaltens von Polyglykoläthern

Von M. Rösch

Mit 2 Abbildungen in 3 Einzeldarstellungen

(Eingegangen am 4. Juni 1956)

Kürzlich wurden die Möglichkeiten einer wohlgeordneten Kettenkontraktion monosubstituierter Polyglykoläther aufgezeigt (1). Danach lag es nahe, sich Gedanken über die Ursachen des Wechsels der Polyäthylenoxyd-Ketten von der Zickzack- in eine Mäanderform zu machen. Naheliegend war auch anzunehmen, daß es sich hierbei direkt oder indirekt um die Auswirkungen von Valenzkräften handelt, auf welche der Mechanismus des Kettenwechsels zurückgeht. Ein Versuch, diese Kräfte aufzuzeigen, wird hier unternommen.

Vergegenwärtigt man sich die zickzackförmige Polyäthylenoxyd-Kette, so wird klar, daß bei einer regelmäßigen Wiederkehr von Heteroatomen in einer Kohlenwasserstoffkette intramolekulare Kräfte vorhanden sein müssen neben der üblichen van der Waalschen Anziehung zwischen den Ketten. Die intramolekularen Kräfte werden des öfteren in der Literatur zugunsten der intermolekularen vernachlässigt. Es wird sich im vorliegenden Fall aber zeigen, daß mit ersteren ein Schlüssel zum Verständnis der Kettenkontraktion von Polyäthylenoxyden gefunden werden kann.

Betrachten wir zunächst die in der Abb. 1 dargestellte Zickzackform (a) der Polyäthylenoxyd-Kette. Dabei sollen vorerst die zwischen den O-Atomen und den Methylen-Gruppen statt der üblichen Valenzstriche eingezeichneten „Keile" unberücksichtigt bleiben. Nehmen wir eine Elementargruppe dieser Kette, also eine CH_2-O-CH_2-Einheit, für sich losgelöst von ihren benachbarten Äthylenoxyd-Einheiten heraus, so tritt die Anordnung eines Dipols zutage. Die CH_2-Gruppen sind als die positiven Pole, die O-Atome als die negativen Pole anzusehen. Lassen wir uns jetzt schon – obwohl noch im anderen Sinne zu gebrauchen – die in der Zickzackform (*a*) der Abb. 1 eingezeichneten Bindungskeile in der Art dienen, daß ihre Basis jeweils den negativen Pol, ihre Spitze dagegen den positiven Pol versinnbildlicht, so wird nunmehr deutlich, daß in der Polyäthylenoxyd-Kette in erster Näherung eine Aneinanderreihung äquidistanter permanenter Dipole vorliegt, jeweils durch die Atombindung CH_2-CH_2 miteinander verknüpft.

Wir können nun in rein elektrostatischer Hinsicht vorgehen und dabei feststellen, daß diese Dipole bereits abwechselnd antiparallel angeordnet sind. Wie beim Wasserdipol stehen aber auch die CH_2-Gruppen einer jeden Äthylenoxyd-Einheit als sich abstoßende Pole gleichen Ladungssinnes gegenüber. Wägen wir diese Abstoßungs- und Anziehungskräfte, die in Abb. 1 durch die punk-

tierten Geraden mit Pfeilen gekennzeichnet sind, gegeneinander ab, so ergibt sich, daß zwar ein symmetrischer Zug auf die O-Atome von ihren benachbarten CH_2-Polen ausgeübt wird, daß aber auf die CH_2-Gruppen selbst jeweils ein Schub (gegenseitige Abstoßung)

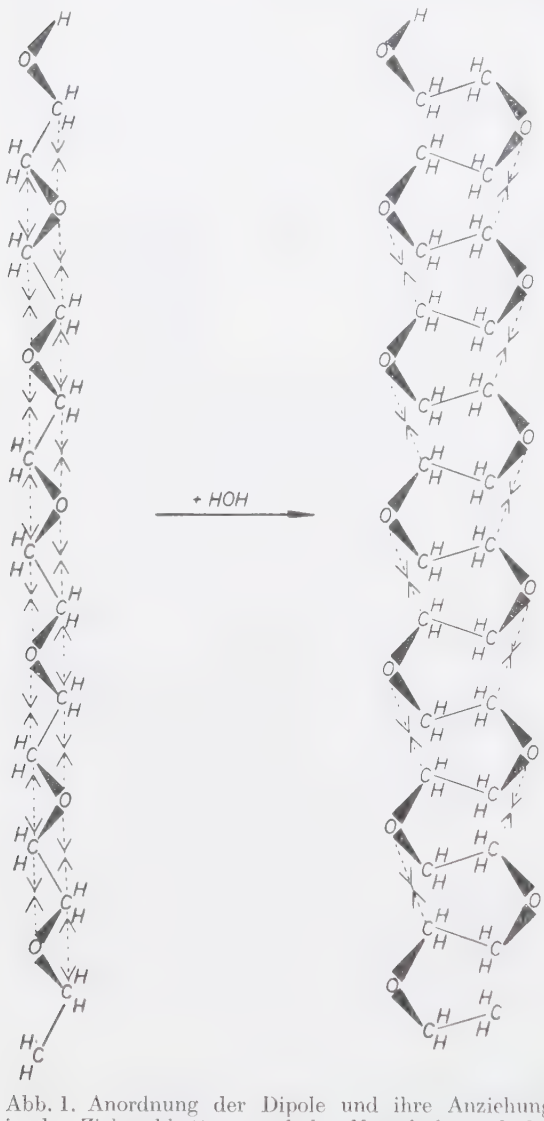


Abb. 1. Anordnung der Dipole und ihre Anziehung in der Zickzackkette *a* und der Mäanderkette *b* des Polyäthylenoxyds

zu einem Zug durch die O-Atome zusätzlich herrscht. Die koaxial beiderseits der Hauptvalenzachse des Moleküls *a* der Abb. 1 wirkenden elektrostatischen Dipolkräfte wären nach diesen Überlegungen unsymmetrisch und es ergäben sich also Spannungen innerhalb der Zickzack-Kette des Polyäthylenoxyds. Dabei ist stillschweigend die vereinfachende Voraussetzung gemacht worden, daß die zwischenmolekularen Dipolkräfte nur innerhalb ein und desselben Moleküls wirksam sind. Man darf sie wohl bei den Polyäthylenoxyd-Derivaten als überwiegend gelten lassen, da innerhalb des Moleküls die Entfernungen geringer sind als zwischen den Molekülen und zwischen Dipolen die Anziehungskräfte proportional d^4 abnehmen. Außerdem sei auch daran erinnert, daß Äther, im Gegensatz zu Wasser und Alkoholen, nicht assoziieren.

Bei genauer Betrachtung der Zickzack-Polyäthylenoxyd-Kette wird noch zu berücksichtigen sein, daß die Abstände der CH_2 voneinander nicht exakt die gleichen sind wie ihre Abstände von den O-Atomen. Auch erkennt man, wenn man die Kette des Modells *a* horizontal hält, daß die Schwerpunkte der O-Atome und der CH_2-Gruppen nicht genau auf einer Geraden liegen.

Im Schnitt beträgt der Abstand der Dipole voneinander etwa 2,3 Å. Berücksichtigt man nun, daß die Coulombschen Kräfte im Fall der Anziehung von Dipol zu Dipol

$$K_{D,D} \qquad \frac{\mu_1 \cdot \mu_2}{d^4} .$$

so läßt sich diese Formel in unserem Fall vereinfachen, denn es ergibt sich, da hier $\mu_1 = \mu_2$:

$$K_{DD} = \frac{\mu^2}{d^4} .$$

Setzen wir willkürlich für μ den Wert 1,3 *D* (des Dimethyläthers)[1]) ein, für d den oben angegebenen Durchschnittswert von 2,3 Å, so erhalten wir

$$K_{DD} = 0{,}07 \cdot 10^{-4} \text{ Dyn.}$$

Für die Anziehungskraft der Ionenbeziehung eines fiktiven NaCl-Moleküls (z. B. für gasförmiges NaCl) errechnet Klages $2{,}37 \cdot 10^{-4}$ Dyn. Im Vergleich zu diesem Wert beträgt der oben errechnete rund $^1/_{34}$tel. Um aber nur in die Größenordnung von Atombindungen zu gelangen, bedarf es jedoch nicht etwa des 34fachen unseres gefundenen Wertes, sondern schätzungsweise nur des 10–20fachen. Stellen wir uns nun einfach die Vervielfachung von $0{,}07 \cdot 10^{-4}$ Dyn in den Zickzack-Polyäthylenoxyd-Ketten durch die aneinandergereihten CH_2-O-CH_2-Gruppen vor, so würden deren sich summierende Anziehungskräfte ab mindestens 11 Äthylenoxyd-Gruppen in die Größen

[1]) Das Moment des Äthylenoxyds selbst beträgt sogar 1,88, so daß bei dieser und der folgenden Rechnung möglicherweise mit noch stärkeren Zugkräften zu rechnen ist.

ordnung einer Atombindung gelangen, die Spannungen längs der Hauptvalenzachse des Moleküls würden dann die Atombindungen aus ihrer Richtung verdrehen können. Voraussichtlich wird jetzt, bevor die Valenzen „abgebogen" werden, die freie Drehbarkeit der C-C-Valenzen in Anspruch genommen. Mit anderen Worten, die spannungsschwächeren Stellen der Polyäthylenoxyd-Kette werden auszuweichen versuchen und das geht nur senkrecht zur Molekülebene bzw. Papierebene des Modells *a* in Abb. 1 nach oben oder unten. Es resultiert ein Umklappen der keilförmigen C-O-Bindungen und eine Umformierung des gesamten Moleküls in die Anordnung der Form *b*. Hier haben aber jetzt die O-Atome Gelegenheit, sich den durch die punktierten Anziehungspfeile gekennzeichneten Methylengruppen zu nähern, womit die Anziehung sich kontinuierlich verstärkt. Dieser Kontraktionsvorgang kommt zum Stillstand, wenn O-Atom und „zugehörige" Methylengruppe ihre höchstmögliche Näherung erreicht haben. Diese Näherung sowie die hierdurch bedingte gegenseitige Abschirmung der miteinander korrespondierenden O-Atome und Methylengruppen lassen sich in der Papierebene der Abb. 1, Form *b*, nicht so schön demonstrieren wie etwa mit den an der eingangs erwähnten Stelle (1) gebrachten Kalotten-Modellen. Es ergibt sich eine gefaltete Mäanderkette des Polyäthylenoxyds, die im Querschnitt in grober Annäherung einem Quadrat oder Rechteck gleichkommt, in dem die Dipole ungefähr gemäß der Abb. 2 verteilt sind, wobei die —-Pole mit O-Atomen, die +-Pole mit den Methylengruppen zusammenfallen, so daß ihre Zusammenlagerung den optimalen Zustand erreicht hat.

Wir müssen uns nun aber noch einem anderen Effekt zuwenden, welcher durch die Eigenart der in der vorliegenden Polyäthylenoxyd-Kette vorhandenen Atombindungen hervorgerufen wird.

Die C-O-Bindung stellt eine polare Atombindung dar, d. h. die Bahn der Bindungselektronen nimmt eine unsymmetrische Lage an infolge unterschiedlicher Rumpfladungen der beiden Atome. Mit anderen Worten bedeutet das, daß sich im Mittel die Bindungselektronen mehr beim Sauerstoff als beim Kohlenstoff aufhalten werden. Die neuere organische Chemie kennzeichnet den hierdurch hervorgerufenen Polarisationseffekt durch einen in Richtung des Schwerpunktes des Bindungselektronenpaares keilförmig verbreiterten Valenzstrich. Dies ist auch in den Strukturformeln der Abb. 1 geschehen, und sollte also zur Veranschaulichung der durch polare Atombindung hervorgerufenen Polarität dienen.

Abb. 2. Dipolanordnung im Querschnitt der Polyäthylenoxydmäanderkette (schematisch)

Da die polare Atombindung einen Übergang zur Ionenbeziehung darstellt, drückt man das Maß ihrer Polarität mittels des prozentualen Ionencharakters aus. Erhöht sich die Polarität, so zeichnet man den Valenzkeil entsprechend stärker.

In unserem Fall wird nun eine solche Verstärkung der Polarität auftreten, wenn der normalerweise schwach polarisierte Körper

übergeht. Nehmen wir einmal an, daß infolge einer solchen Verstärkung der Polarität – wie sie auch in Abb. 1 durch die breiten Keile der Mäanderkette demonstriert wird – das Moment μ eines jeden Dipols der Polyäthylenoxyd-Kette 2,0 *D* erreichen würde, so können wir jetzt unter den Voraussetzungen obiger Rechnung für die elektrische Anziehung der Dipole schreiben:

$$K_{DD} = \frac{4{,}0 \cdot 10^{36}}{25{,}7 \cdot 10^{-32}} = 0{,}155 \cdot 10^{-4}\ \text{Dyn}.$$

Bei Verzehnfachung dieses Wertes, also bei $1{,}55 \cdot 10^{-4}$ Dyn, sind bereits 50% der Bindungskraft eines fiktiven NaCl-Moleküls beträchtlich überschritten. Die Trennungsarbeit der C-C-Bindung sowie der C-O-Bindung liegt in der Größenordnung von etwa 50–80 kcal/Mol, und die Anziehungskraft der 10 Dipole erreicht etwa diese Größenordnung. Es läßt sich also denken, daß die sich im Polyoxoniumkomplex des wäßrigen Polyäthylenoxyds und seiner Derivate summierenden stärker polarisierten Dipole diese noch eher zu einer Umlagerung zwingen können als die schwächer polarisierten Äthylenoxydeinheiten in den wasserfreien Substanzen.

In wäßriger Lösung kann also die Mäanderform des Polyäthylenoxyds bevorzugt auftreten vor der Zickzackform. Wir vermögen auf Grund der – allerdings nur groben – Rechnungen abzuschätzen, daß in den wasserfreien Polyäthylenoxyd-Derivaten der Poly-

merisationsgrad von etwa 10 überschritten werden muß, damit die sich summierenden koaxial wirkenden Dipolkräfte einen Modifikationswechsel der Kette hervorrufen, daß dagegen aber in wäßriger Lösung die stärker gewordenen Zugkräfte schon bei geringerem Polymerisationsgrad eine Kontraktion der Kette hervorrufen können.

Daß diese drei Erscheinungen noch beeinflußt werden von den an den Kettenenden befindlichen Substituenten liegt auf der Hand.

Zusammenfassung

Der hier vorgenommene Versuch, die Möglichkeiten einer Kontraktion von Polyäthylenoxyd-Ketten valenztheoretisch zu erklären, stützt sich auf zwei Effekte:

a) die elektrostatische Anziehung der Dipole, die durch die Äthylenoxydeinheiten gebildet werden, und
b) auf die verstärkte Polarisation der C-O-Bindungen bei Übergang in die Oniumstruktur.

Der erstere Effekt läßt bei einer Überschlagsrechnung die Kontraktion solcher Polyäthylenoxyd-Ketten möglich erscheinen, die einen Polymerisationsgrad von mindestens 11 aufweisen. Der letztere Effekt ist geeignet, rechnerisch die Kontraktion auch von Polyäthylenoxyd-Ketten unterhalb dieser Polymerisationsstufe wahrscheinlich zu machen.

Die Darstellung läßt die zwischenmolekularen Kräfte von Molekül zu Molekül unberücksichtigt.

Schrifttum

1) Rösch, Kolloid-Z. **147**, 78 (1956).

Wissenschaftliche Kurzberichte

Kurz-Mitteilungen sichern rasch ***die Priorität****. Die Verantwortung für den Inhalt trägt der Autor. Erscheinungstermin ca. innerhalb 2–6 Wochen nach Einreichung. Umfang der* ***deutlich*** *(Formeln!) geschriebenen Manuskripte bis zu 2 Maschinenseiten, Abbildungen vermeiden. Sonst klischierfähige Zeichnungen mit Beschriftung in weichem Blei. Sonderdruckfreiexemplare wie bei Originalarbeiten. Manuskripte an: Prof.* ***F. H. Müller****, Marburg/L., Calvinstraße 14.*

Herausgeber und Verlag

Aus dem Laboratorium für Hochpolymere der Universität Marburg/Lahn

Periodische Erscheinungen bei Kaltverstreckung

Von F. H. Müller und Ad. Engelter

Mit 3 Abbildungen (Eingegangen am 20. Dezember 1956)

Bei Kaltverstreckung von dünnen Terylenbändern ergaben sich häufig silberglänzende periodische Streifungen quer zur Streckrichtung. Abb. 1 gibt ein Beispiel. Weniger ausgeprägt hinsichtlich des Unterschiedes der periodisch schwankenden Transparenz können

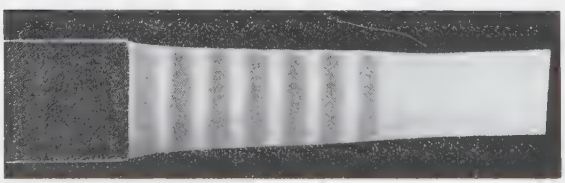


Abb. 1. Teilweise verstreckte Terylenprobe, Dicke 0,05 mm, Breite 6 mm (unverstreckt), Anfangslänge 40 mm, Verstreckungsgeschwindigkeit 0,15 mm/sec. Stahlfeder vorgeschaltet

auch Polyamidfolien der normalen Polyamidtypen diese Erscheinung zeigen. Bei dem Rilsan (Nylon 10—10) äußert sich der Effekt statt in Transparenzschwankungen in Dicken- und Orientierungsschwankungen. Die Streifen werden bei Betrachtung im polarisierten Licht gut sichtbar.

Dem Techniker ist diese Erscheinung als zuweilen auftretende, unerwünschte Störung der gleichmäßigen Verstreckung geläufig.

Nimmt man bei einer solchen Verstreckung mit periodischer Schwankung das Zugdehnungsdiagramm auf, so zeigt dieses mehr oder weniger ausgeprägt den in Abb. 2 skizzierten Charakter. Der Vergleich mit dem normalerweise bei Kaltverstreckung auftretenden Typus der Zugkraft-Dehnungs-Kurve (Abb. 3) legt folgende Erklärung nahe:

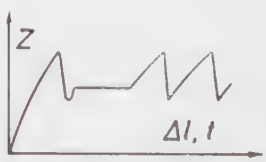


Abb. 2. Prinzipverlauf des zugehörigen Zugdehnungsdiagrammes (Kraft Z gegen Zeit oder Verlängerung)

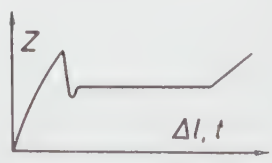


Abb. 3. Prinzipverlauf des normalen Zugdehnungsdiagrammes bei Kaltverstreckung (Kraft Z gegen Zeit t, bzw. Verlängerung Δl)

Die in Abb. 3 zu erkennende anfängliche Überhöhung der Zugkraft vor Einstellen des stationären Zustandes (Konstanzbereich der Kraft) dient nach unseren früheren Feststellungen (1) zur Erzeugung der Übertemperatur in der laufenden Fließzone. Der Kraftabfall auf den stationären Konstanzwert entspricht dabei einer fallenden Kennlinie, die unter geeigneten Bedingungen Voraussetzung für das Auftreten periodischer Vorgänge ist. Insbesondere dann, wenn der Abfall der Kraft schneller erfolgt als der Anstieg, wird bei Erreichen der notwendigen Erwärmung der Fließzone durch örtlich begrenzte Verstreckung die anliegende Gesamtspannung rasch unter den Wert der Konstanzspannung absinken, so daß eine Weiterverstreckung nur unter erneutem Aufbau der Spannungsspitze erfolgen kann. Günstig für diesen Vorgang scheint zu sein, wenn das Material ein enges Erweichungsintervall besitzt, die Viskosität also innerhalb eines kleinen Temperaturintervalles steil abfällt. So wurde dieser Effekt z. B. bei Polykarbonat tatsächlich noch nicht beobachtet, ebensowenig wie bei Polyvinylchlorid. Weiter kommt es darauf an, daß der Elastizitätsmodul, mindestens des verstreckten Anteils, im Verhältnis zur Probenlänge klein ist, so daß bei der vorliegenden Verstreckungsgeschwindigkeit der Anstieg zur Spannungsspitze ausreichend flach wird. Experimentell läßt sich das Auftreten der Streifung durch Vorschalten einer geeignet weichen Stahlfeder erzwingen. Im allgemeinen übernimmt die Wirkung dieser Feder der schon verstreckte Anteil. Aus diesem Grunde sieht man in Abb. 1, daß die Streifung erst nach Vorliegen eines hinreichend langen, in stationärer Weise verstreckten Anteils der Probe plötzlich einsetzt; denn die Fließzone wandert in Richtung auf das noch Unverstreckte.

Schrifttum

1) F. H. Müller und P. Brauer, Kolloid-Z. **135**, 65 (1954); s. a. K. Jäckel, Kolloid-Z. **137**, 130 (1954).

Tagungsberichte

Bericht

über das Symposium Greffe et Réticulation des Matières Plastiques et Caoutchoucs im Rahmen des Rassemblement Européen des Arts Chimiques 1956 bzw. der Journées Techniques de Paris (26. und 27. November 1956)

Von A. Sippel (Freiburg i. Br.)

(Eingegangen am 18. Dezember 1956)

Es ist erstaunlich, wie stark sich das Arbeitsgebiet der Pfropf- und Block-Polymeren innerhalb von nur wenigen Jahren ausgeweitet hat. (Bekanntlich besteht ein Blockpolymeres aus einer linearen Anordnung chemisch miteinander verbundener verschiedenartiger Polymerer, dagegen ein Pfropf-Polymeres aus einem kettenförmigen einheitlich aufgebauten Makromolekül, an welches Seitenketten, bestehend aus andersartigen Makromolekülen, angebaut sind.) Nachstehend werden die speziell für den Kolloidchemiker interessanten Besonderheiten hervorgehoben.

In den Vorträgen von Mark, Smets, Lebel, Piganiol, Charlesby und Houwink wird eine Übersicht über die neueren Möglichkeiten, Block- und Pfropf-Polymerisate herzustellen, gegeben.

Mit der Anwendung physikalischer Hilfsmittel befaßten sich speziell die Vorträge von Chapiro, Charlesby und Felici. Die Anwendung auf das Gebiet der synthetischen Fasern behandelte u. a. der Vortrag von Piganiol (Le greffage des groupes fonctionnels dans les hauts polymères).

Zur Herstellung vieler Pfropf-Polymerer benutzt man heute statt des Benzoylperoxyds mit besonderem Vorteil das Cumolperoxyd. In manchen Fällen kann die Rolle der Peroxyde durch elektrolytische Verfahren (aktiver Sauerstoff) übernommen werden. Die wichtigsten physikalischen Hilfsmittel, deren man sich bedient, sind die Anwendung von ultraviolettem Licht, von energiereicher Strahlung (wobei aus verschiedenen Gründen vor allem von radioaktiven Isotopen erzeugte Gammastrahlung und beschleunigte Elektronen in Frage kommen), ferner die Anwendung von Ultraschall (in der Form, daß man zwei verschiedenartige Polymere der Einwirkung des Ultraschalls unterwirft z. B. Polystyrol und Polymethakrylat).

Bestrahlte Polymere erweisen sich häufig als aktiver als unbestrahlte Monomere. Bei Anwendung energiereicher Strahlung kann im Gegensatz zu den chemischen Verfahren auch mit festem Material gearbeitet werden. Benutzt man ein Lösungsmittel, so gestattet die Wahl des Lösungsmittels häufig, die Reaktionsgeschwindigkeit zu variieren. Im Gegensatz zu den rein chemischen Verfahren wirken beim Arbeiten mit energiereicher Strahlung Doppelbindungen häufig stabilisierend.

Da Neutronenstrahlung nur wenig verfügbar ist, kommt nach Felici (Techniques physiques des réactions de greffage) für praktische Zwecke im allgemeinen nur Gamma- und Elektronenstrahlung in Frage, wobei letztere durch Beschleunigung von Elektronen erzielt wird und den Vorteil der besseren Energieausnutzung besitzt (z. B. bei dem Stoffpaar Vinylidenchlorid-Polyäthylen). Da die Halbwertsdicke von Wasser bei 100 keV 13 g/cm², bei 660 keV 9 g/cm² beträgt, so kann beim Arbeiten mit Schichtdicken der Hochmolekularen von 0,5 g/cm² die Absorption meist als praktisch linear angesehen werden. Um 1 g organisches Material umzusetzen, werden im allgemeinen 10^7 bis 10^8r oder 100 Joule/g benötigt. Für einen Durchsatz von 1 g/sec oder 20 to/Jahr hat man zwischen 100 und 10000 Watt aufzuwenden. In Frankreich ist ein Gerät entwickelt worden, welches mit beschleunigten geladenen Teilchen im technischen Maßstab zu arbeiten gestattet.

Die Extensibilität P/P_0 oberflächlich durch Bestrahlung vernetzten Polyäthylens ändert sich mit der Zeit t in der Weise, daß beim Auftragen des log P/P_0 über dem log t Gerade erhalten werden (wenigstens, solange man nicht zu hohe Temperaturen anwendet).

Ein interessanter, noch nicht sicher erklärbarer Effekt, der bei der Bestrahlung mit beschleunigten

Elektronen beobachtet wurde, ist eine Beschleunigung der Polymerisation von Methylmethakrylat durch die Gegenwart von Hostalenpulver, nicht aber durch die Gegenwart von Kieselsäurepulver (bei niedrigen Bestrahlungsdosen polymerisiert Methylmethakrylat, bei hohen Dosen tritt Vernetzung ein).

Die praktischen Anwendungen der neuen Verfahren bestehen einerseits in der Verbesserung der mechanischen Eigenschaften von Kautschuk (besonders der Beständigkeit gegen wiederholte Biegebeanspruchung), andererseits in der Verbesserung der thermischen (u. U. auch mechanischen) Eigenschaften synthetischer Fasern, Verbesserung ihrer Anfärbbarkeit, Vergrößerung der Beständigkeit gegenüber Anschmutzung und Verbesserung ihres elektrostatischen Verhaltens. An sich miteinander unverträgliche Hochmolekulare (sämtliche Hochmolekulare sind normalerweise in fester Form miteinander unverträglich) können durch teilweise bewirkte Aufpfropfung der einen Komponente auf die andere weitgehend mischbar gemacht werden, wodurch grundsätzlich die Möglichkeit zur Verspinnung bzw. zur Herstellung neuer Faserarten geschaffen wird, z. B. sind 70 Teile Polyvinylchlorid mit 30 Teilen Polyacrylnitril echt mischbar, wenn die Hälfte des Polyacrylnitrils dem Polyvinylchlorid als Pfropfpolymerisat einverleibt wird. Als Maß der Mischbarkeit bzw. der Verträglichkeit benutzt man die Kohäsions-Energiedichte.

Schließlich kann man Materialien wie Teflon, die normalerweise keine Haftfähigkeit haben, durch Aufpfropfen von Vinylacetat oder Polyoxyäthylen haftfähig machen.

Mit dem Nachweis der Konstitution der Pfropfpolymeren befaßte sich insbesondere der Vortrag von Mark (Copolymérisation par greffage de matières plastiques et de caoutchouc), aber auch die Vorträge von Lebel (Copolymères greffés, Structure, Propriétés), Charlesby (Distribution et homogénéité chimique du polyéthylène greffé) und Houwink (Caoutchouc naturel modifié par greffage).

Um die Konstitution eines Pfropfpolymeren zu untersuchen, kann man mittels Ozon die Hauptkette zerlegen. Man untersucht nunmehr mit Hilfe der üblichen Methoden die freigelegten Seitenketten. Dabei wird z. B. im Fall des Kautschuks festgestellt, daß Polystyrol als Seitenkette, also während der Pfropfpolymerisation, eine ebenso große Moleküllänge erreicht, wie wenn die Polymerisation des Polystyrols sich allein vollzogen hätte. Dasselbe gilt für Cellulose als Hauptkette, Polyäthylenoxyd als Seitenkette. Zur Kennzeichnung der mittleren Kettenlänge der abgespaltenen Seitenkette kann man anstelle der Staudingerschen Viskositätsbeziehung auch die Messung des Quellungsvolumens benutzen, das mit der Kettenlänge systematisch ansteigt.

Ob die Seitenketten (bei konstantem Prozentsatz von Seitenketten) in Form von wenigen großen oder vielen kleineren, also gleichmäßiger verteilten Seitenketten vorliegen, läßt sich an Hand der Erniedrigung der Einfriertemperatur feststellen. Diese ist um so stärker, je besser die Seitenketten verteilt sind.

Buchbesprechungen

Praktische Physik, Band 2. Von F. Kohlrausch-Graz. 20. Auflage. XII, 756 Seiten mit 435 Abbildungen und 133 Tabellen. (Stuttgart 1956, B. G. Teubner Verlagsgesellschaft.) Preis: geb. DM 55,—.

Hiermit liegt der zweite Band des „Kohlrausch" in der neuen Auflage — in erfreulich rascher Folge auf den 1955 erschienenen ersten Band — vor. Der praktische Nutzen des Werkes wird hierdurch außerordentlich gesteigert.

Mit den Kapiteln „Elektrizität und Magnetismus" sowie „Korpuskeln und Quanten" umfaßt er zwei besonders wichtige und umfangreiche Teile der Experimentiertechnik, an Seitenzahl ebensoviel, als sie die 5 Kapitel des ersten Bandes zusammen beansprucht haben. Hinzu kommt der Tabellenteil mit einem Umfang von 135 Seiten.

Das Grundsätzliche über das Werk wurde schon in der Besprechung des ersten Bandes (siehe Kolloid-Z. **141**, 48 (1855)) gesagt. Auch für den zweiten Band konnten als Bearbeiter der einzelnen Abschnitte erste Kenner der Sachgebiete gewonnen werden. Beim Überlesen einzelner Abschnitte seines eigenen Fachgebietes empfand der Rezensent eine erfreulich knappe und doch alles wesentliche erfassende Darstellung. So ist z. B. unter den Meßverfahren für komplexe Widerstände auch die relativ neue und in praktischer Hinsicht sehr nützliche Doppel-T-Schaltung nach Tuttle erwähnt.

Wünsche und Gedanken für evtl. Ergänzungen bei späteren Auflagen stellen sich bei einem solchen Werk jedoch bekanntlich erst durch längeren Gebrauch heraus. Einige kurze Wünsche dürfen geäußert werden: Beim Abschnitt über Ni-Akkumulatoren wäre der Hinweis angebracht, daß man diese heute in sehr kleinen Ausführungen (als Knopfakkumulatoren) mit brauchbarer Kapazität erhält. Bei der Benennung von Isolierstoffen fällt auf, daß man statt Trolitul, ein Firmenname, Polystyrol sagen sollte. Auch Plexiglas, der Polyacrylsäuremethylester, existiert unter den weiteren Firmenbezeichnungen Perspex und Luzite. Bakelit, Pertinax, ebenso wie Steatit sind durch die Art des Druckes im gleichen Kapitel 6.112 11 ja als Firmenbezeichnung gekennzeichnet. Solche kleine Wünsche können aber den Wert des Buches in keiner Weise mindern.

Die älteren Auflagen des „Kohlrausch" zeichneten sich durch einen Tabellenanhang aus, der in geschickter Auswahl die wichtigsten Daten und funktionellen Zusammenhänge umfaßte. Wenn man auch heute ausführlichere und doch allgemein gut zugängliche reine Tabellenwerte in Gestalt des D'Ans-Lax und Staude besitzt, so hält es der Rez. für sehr angenehm und richtig, daß dieser Tabellenteil ergänzt und erweitert worden ist.

Der „Kohlrausch", nunmehr in dieser neuen Form komplett, wird weiter der unentbehrliche Ratgeber für jeden Experimentalphysiker bleiben.

F. H. Müller (Marburg)

Chemie. Eine Einführung. Von L. Pauling-Pasadena, Calif. Übersetzt und bearbeitet von F. Helfferich-Göttingen. VIII, 624 Seiten mit 191 Abbildungen, 3 Tafeln und 39 Tabellen (Weinheim 1956, Verlag Chemie). Preis: geb. DM 32,—.

Mit der Übersetzung der „General Chemistry" von Pauling, die schon in der englischen Ausgabe bei uns viele Freunde erworben hat, ist das inter-

essante Buch auch einem breiten Kreis von deutschen Lesern, insbesondere den jungen Studenten, zugänglich geworden. Es ist ein gänzlich anderes Buch, als wir es sonst gewohnt sind, fängt ganz allgemein mit der Materie, ihrem Wesen und ihren Eigenschaften, dem atomaren Bau an, geht über zum Bau der Atome und zu der auf dem Atombau beruhenden Ordnung der Elemente im Periodensystem, wobei in sehr knapper Form die Eigenschaften der Edelgase, von Wasserstoff ($2^1/_2$ Seiten), Sauerstoff und Ozon (3 Seiten) eingestreut werden. In ähnlicher Weise werden dann auch in den folgenden Kapiteln grundlegende physikalisch-chemische Gesetze mit der Beschreibung chemischer Tatsachen verwoben, wobei den Abschnitten über die chemische Bindung, über die Struktur der anorganischen und organischen Verbindungen, über Redoxreaktionen u. ä. besondere Aufmerksamkeit gewidmet ist. Erst auf S. 246 folgt ein Kapitel über die Eigenschaften der Gase und die Gasgesetze. Also auch hier weicht das Buch in seinem Aufbau grundlegend von den üblichen Lehrbüchern der physikalischen Chemie ab. Nunmehr folgen nach einem Kapitel über das Wasser und über Lösungen Abschnitte, die die Nichtmetalle und Metalle behandeln. Auch der organischen Chemie und Biochemie (bis zum Feinbau der Proteine) ist ein Abschnitt von 44 Seiten gewidmet. Schließlich folgen Kapitel über die Chemie des Siliciums, Thermochemie, Redoxgleichgewichte und Kernchemie.

Das Buch ist außerordentlich lebendig und anregend geschrieben, wobei Übungsaufgaben, die allerdings an einen Anfänger z. T. außerordentlich hohe Anforderungen stellen und ihm leider keine Kontrolle durch Angabe der Lösungen ermöglichen, zu reger Mitarbeit auffordern. Ein kühner Wurf, der die ganze Begeisterung und den bewundernswerten Optimismus des großen Forschers und Lehrers ausstrahlt! Besonders dem physikalisch-chemisch interessierten jungen Studenten kann das Buch neben einem mehr systematischen Lehrbuch der anorganischen, organischen bzw. physikalischen Chemie als Ergänzung wärmstens empfohlen werden, und der ältere Chemiker wird durch die überlegene Art, mit der in zusammenfassender Schau das theoretische Gebäude der Chemie behandelt wird, viele Anregungen erhalten können. Er wird dann schon ganz von selbst erkennen, wo die Grenzen zwischen Theorie und Praxis liegen, die bei einer solchen Darstellung notwendigerweise etwas stark zugunsten des zusammenfassenden Prinzips verschoben sind.

Hervorzuheben ist schließlich noch die ausgezeichnete, durch zahlreiche sehr eindrucksvolle Bilder und Tabellen liebevoll ergänzte Ausstattung des Buches.

K. Dimroth (Marburg)

Einführung in die konduktometrische Maßanalyse. Von C. Ilschner-Gensch und K. E. Slevogt-Weilheim/Obb. 32 Seiten mit 20 Abbildungen und 6 Tabellen. (Weilheim/Obb. o. J., Wissenschaftlich-Technische Werkstätten.) Ohne Preisangabe.

Die Bestimmung des molekularen elektrischen Dipolmomentes durch Messung der Dielektrizitätskonstante. Von K. E. Slevogt und H. Walz-Weilheim/Obb. 20 Seiten. (Weilheim/Obb. o. J., Wissenschaftlich-Technische Werkstätten.) Ohne Preisangabe.

Beide kurze Broschüren sind wohl schon durch die Kennzeichnung WTW als Gebrauchsanleitungen zu von der Firma gelieferten Apparaturen gedacht. Die erste beschreibt Zweck und Durchführung konduktometrischer Titrationen, mit Illustration an Meßbeispielen, ergänzt durch Tabellen und Literatur. Die beteiligte Autorin Frau Gensch hat selbst auf diesem Gebiet große praktische Erfahrung.

Die zweite soll dem Chemiker die Schwierigkeit überwinden helfen, daß er „zur theoretischen Berechnung des Dipolmomentes aus den gemessenen DK-Werten kein sehr weitgehendes zeitraubendes Literaturstudium treiben muß." Rez. kann sich hier nicht einverstanden erklären. Bei der in der Tat besonders einfachen und viel zu wenig bekannten Auswertung nach Hedestrand fehlt in der Broschüre die Angabe der Konstanten A, B, C in Formel 5. Diese Formel hätte man noch einfacher folgendermaßen schreiben sollen:

$$P_2 = P_1 \left[\frac{m_2}{m_1} + \frac{3a}{\varepsilon^2 + \varepsilon - 2} - \frac{b}{\varrho} \right]$$

DK, ϱ = Dichte des Lösungsmittels,

wobei Index 1 sich auf das Lösungsmittel bezieht, 2 auf das Gelöste und a, sowie b die Steigungsmasse für DK und Dichte in dem in der Broschüre beschriebenen Sinne bedeuten. Damit liegen die fraglichen Konstanten A, B, C sofort fest, und die Fehler lassen sich leicht übersehen. Aber auch die Aussage, daß „bei verdünnten Lösungen die Temperaturabhängigkeit die ‚präziseste' Methode sein soll, da sie die Unsicherheit mit P_{UR} umgeht", ist nicht richtig. Für den Ultrarot-Teil können im Gegenteil durch den Lösungsmitteleinfluß — ebenso wie für das Dipolmoment — selbst beträchtlich falsche Werte herauskommen. [Vgl. F. H. Müller, Phys. Z. **35**, 346 (1934)].

Es ist wohl nicht zu vermeiden, daß bei Diskussion von Zusammenhängen zwischen Struktur und Dipolmoment eine sehr genaue Diskussion aller nicht kurz darzustellenden Beeinflussungen unumgänglich wird, wie man am besten aus dem kleinen Buch „Dipole Moments" von Le Fèvre, (London, 1953) ersieht.

Als Ergänzung zur angegebenen Literatur: Übrigens ist heute die umfangreichste Zusammenstellung aller gemessenen Dipolmomente zu finden unter dem Titel „Tables of Electric Dipole Moments" von L. G. Wesson (Cambridge, Mass. 1948); nicht im Landolt-Börnstein.

F. H. Müller (Marburg)

Fasern aus synthetischen Polymeren. Herausgegeben von R. Hill-Manchester. Übersetzt von A. Sippel-Freiburg i. Br. XVI, 592 Seiten mit 222 Abbildungen (Stuttgart 1956, Berliner Union GmbH). Preis: geb. DM 88,—.

Die deutsche Übersetzung dieses von R. Hill 1953 herausgegebenen und nun von A. Sippel ins Deutsche übersetzten Werkes von 18 namhaften Autoren hat in deutschen Zeitschriften in letzter Zeit eine Reihe sehr zustimmender Beurteilungen erfahren. (Angew. Chem. **68**, 1956 Nr. 16, 531/32; Chemiker-Ztg. **80**, Nr. 16, 533/34, 1956; Kunststoffe **46**, Nr. 9, 427/28, 1956 u. a.). Es wendet sich sowohl an die in der Textilindustrie tätigen Physiker und Chemiker, als auch an den akademischen Forscherkreis, dem das Phänomen der Faserbildung ein Problem sui generis darstellt.

In vier Teile gegliedert („Die Synthese faserbildender Polymerer", 196 Seiten, „Die Struktur faserbildender Polymerer", 138 Seiten, „Umwandlung der Polymeren in Faserform", 82 Seiten,

„Eigenschaften und Anwendung", 124 Seiten) behandelt es im ersten Teil die Kinetik (Verfasser H. Melville) und Energetik (M. G. Evans) der Polymerisationsreaktionen, die spezielle Herstellung faserbildender Vinylpolymerer (R. B. Richards, L. B. Morgan, I. Harris), die Grundlagen der Polykondensation und die speziellen Kondensationspolymeren (R. J. W. Reynolds). Der zweite Teil umfaßt: Molekulargewicht und Molekulargewichtsverteilung (F. D. Hartley), die Molekülstruktur und die Textur der Polymeren, die Struktur der kristallinen Bezirke und die Schmelz- und Einfrierphänomene (Bunn). Der dritte Teil enthält in einem einleitenden Kapitel die Theorie der Löslichkeit von Polymeren (E. E. Walker), bringt dann die wichtigsten Spinnverfahren, das Schmelzspinnen (R. M. Lodge), das Naßspinnverfahren (I. M. Preston), das Trockenspinnverfahren (W. Frey, A. Sippel). Der vierte Teil enthält in gedrängter Form die speziellen Eigenschaften, die textile Verarbeitung und Anwendung der Polyamidfasern (A. E. Munden), der Polyesterfasern (I. Marshall, J. R. Whinfield), der Vinyl- und Acrylfasern (G. H. Fremon) und wendet sich in dessen letztem Kapitel dem Färben synthetischer Fasern zu (T. Vickerstaff).

Das Werk legt größeren Wert auf die theoretischen Grundlagen als auf technologische Breite. Die Theorie des Färbevorganges ist allerdings nur sehr kurz behandelt, doch wird dieser Mangel dadurch gemildert, daß der Verfasser dieses Kapitels, T. Vickerstaff, im Literaturverzeichnis eine deutsche Ausgabe seines bekannten Werkes über diesen Gegenstand ankündigt. – Dank der straffen Redaktion des Herausgebers ist eine lehrbuchartige Darstellung des Gesamtgebietes der synthetischen Fasern erzielt worden, die an Übersichtlichkeit nichts zu wünschen übrig läßt.

Der Übersetzer und Bearbeiter der deutschen Ausgabe hat offensichtlich große Mühe darauf verwandt, dieses einzigartige Standardwerk dem deutschen Leser mundgerecht zu machen. Daß ihm dies gelungen ist, verdient uneingeschränkte Anerkennung. Guter Stil und sachlich korrekte Übersetzung sind um so mehr hervorzuheben, als seine Aufgabe Vertrautheit mit sehr speziellen und z. T. nicht gerade einfachen fachlichen Disziplinen zur Voraussetzung hatte. Beispielsweise behandelt ein Kapitel die Thermodynamik makromolekularer Lösungen, während ein späterer Abschnitt der Verarbeitung von Polyamidfäden in Weberei, Wirkerei und Strickerei einige Seiten widmet. Die den einzelnen Kapiteln angefügten Literaturverzeichnisse sind im Vergleich zur englischen Ausgabe beträchtlich erweitert worden. (In dieser sind, sozusagen für den britischen Hausgebrauch, die angelsächischen Autoren bevorzugt zitiert.) Auch die Klarstellung einiger wissenschaftlicher und technischer Prioritätsfragen ist vom Übersetzer nicht vergessen worden. Schließlich hat er jüngste Entwicklungen berücksichtigt. So sind das Zieglersche Polyäthylen, die isotaktischen Polymeren von Natta und die sogen. Grafts-Polymere in den Text aufgenommen oder wenigstens als Fußnote vermerkt.

Das Buch ist sehr gut ausgestattet. Den in der Textilindustrie tätigen Physikern und Chemikern wird es unentbehrlich werden. Nicht weniger Sympathien wird es sich in den wissenschaftlichen Pflegestätten der makromolekularen Physik, Chemie und Technologie der Universitäten und Hochschulen erwerben. O. Nuß (Freiburg i. Br.)

Beiträge zur Geschichte der Technologie und der Alchemie. Von W. Ganzenmüller-Tübingen. 389 Seiten mit 26 Abbildungen (Weinheim 1956, Verlag Chemie). Preis: geb. DM 29,—.

Die Suche nach dem „Stein der Weisen" mußte unsere Vorfahren eigentlich zwangsläufig dazu führen, sich mit den Geheimnissen des Glasschmelzens zu befassen; denn der Geist des Altertums und des Mittelalters mußte sich unter jenem ein Gebilde vorstellen, das sich durch edelsteinartige Pracht auszeichnet. Derartige Steine werden aber durch Glasschmelzen herstellbar. So hängt, wie der Verfasser in anregender, doch exakter Darstellungsweise auseinandersetzt, die Alchemie der Vorzeit eng mit der Entwicklung technologischer Disziplinen, vor allem der Glasmacherkunst, zusammen. Und so wird die eine Hälfte des Buches besonderes Interesse bei den glastechnisch interessierten Lesern finden.

Die andere Hälfte bringt eine Fülle interessanter Dinge aus der Alchemie, Rezepte zum Goldmachen, Beschreibung von Geräten, der symbolischen Zeichen usw. Die immer wieder hervortretende alles beherrschende Mystik, die über den Dingen wie ein zäher Schleier liegt, die Verwobenheit von Naturerkenntnis, Theologie, Schwindel und Machtgier läßt es deutlich werden, wie hoffnungslos schwierig die Entwicklung einer exakten Naturwissenschaft gewesen sein muß. Es ist ein großes Verdienst des Verfassers und des Verlages, diese Dinge einem breiteren Leserkreis ins Gedächtnis zu rufen.

Erwähnt sei im einzelnen noch die Geschichte des Goldrubinglases, die die Jäger des „Stein der Weisen" schon frühzeitig zu unbewußten Kolloidchemikern gemacht hat, ebenso die Mitteilung von alchemistischen Rezepten, für die sich nach Angabe des Verfassers leider kein Chemiker gefunden hat, diese einmal auszuprobieren. Jeden Chemiker wird es interessieren festzustellen, ob er nach derartigen Vorschriften arbeiten möchte.

Im ganzen ein Buch, daß allen Fachgenossen viel Freude bereiten wird.

J. Stauff (Frankfurt a. M.)

Zur Besprechung eingegangene Bücher

(Besprechung vorbehalten)

Bamford, C. H., A. Elliott and W. E. Hanby-Maidenhead, Berks.: **Synthetic Polypeptides.** Preparation, Structure, and Properties (Physical Chemistry, Vol. V) XIII, 445 Seiten mit zahlreichen Abbildungen (New York 1956, Academic Press, Inc.). Preis: geb. $ 10.—.

Berl, W. G.-Silver Spring, Md. (Herausgeber): **Physical Methods in Chemical Analysis, Vol. III.** XII, 652 Seiten mit zahlreichen Abbildungen (New York 1956, Academic Press, Inc.). Preis: geb. $ 15.—.

Daniels, F., J. H. Mathews, J. W. Williams, P. Bender and R. A. Alverty-Wisconsin: **Experimental Physical Chemistry.** 5. Auflage. XI, 482 Seiten mit 134 Abbildungen (New York-Toronto-London 1956, McGraw-Hill Book Company, Inc.). Preis: geb. £ 2.9.—.

Eirich, F. R.-Brooklyn, N. Y. (Herausgeber): **Rheology. Theory and Applications. Volume 1.** XIV, 761 Seiten mit zahlr. Abbildungen (New York 1956, Academic Press, Inc.). Preis: geb. $ 20.—.

Mundinger, F.-Tübingen: **ABC des Molkereilaboratoriums.** 2. Auflage. VIII, 336 Seiten mit 243 Abbildungen (Berlin-Göttingen-Heidelberg 1957, Springer-Verlag). Preis: geb. DM 28,50.

Referate

2. Grundwissenschaften

a) Physik

Tabibian, R. M., W. Heller u. N. J. Epel (Chemistry Department, Wayne University, Detroit, Mich., USA). **Experimentelle Untersuchungen über die Lichtstreuung kolloidaler Kugeln. I. Die spezifische Trübung.** (J. Colloid Sci. 195–215, 1956.)

Von 23 nahezu monodispersen Polystyrol- und Polyvinyltoluolpräparaten mit streng kugelförmigen Teilchen wurden die spezifischen Trübungswerte bestimmt, wobei die Durchmesser der einzelnen Proben zwischen 45 und 824 mμ lagen. Die Übereinstimmung der Meßwerte mit den elektronenmikroskopisch bestimmten Durchmessern war ausgezeichnet, und folglich lassen sich die Resultate als Bestätigung der Mieschen Theorie aufstellen. Eine Präzisionsapparatur für Transmissionsmessungen wurde entwickelt; diese gestattet die Bestimmung von Teilchendurchmessern mit einer Genauigkeit von 0,33%, was die mit dem Elektronenmikroskop erreichbaren Grenzen weit übertrifft. Bedeutung und Einfluß von Messungen des Brechungsindex zur Bestimmung des Teilchendurchmessers werden eingehend diskutiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Wippler, C. (Centre de Recherches sur les Macromolécules, Strasbourg, Frankreich). **Lichtstreuung durch makromolekulare Lösungen. I. Theoretische Untersuchung des Einflusses eines elektrischen Feldes auf die Orientierung.** (J. Chim. Phys. **53**, 316–327, 1956.)

Mit dem Ziel, die praktische Tragweite einer Untersuchung des von solchen Lösungen gestreuten Lichtes zu ermitteln, die dem Einfluß eines Orientierungsfeldes unterworfen wurden, werden diejenigen Formeln abgeleitet, die den Zusammenhang zwischen der Änderung der Streuintensität und der des Orientierungsfeldes bei starren Molekülen wiedergeben. Die Ergebnisse dieser theoretischen Analyse schaffen die Grundlage für eine einfache experimentelle Methode zur Unterscheidung zwischen starren und deformierbaren Teilchen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Merill, E. W. (Cambridge/Mass.) **Pseudoplastisches Fließen: Viskosimetrie, Beziehungen zwischen Schubspannung und Schergeschwindigkeit und Voraussagen über laminare Strömung in Röhren.** (J. Colloid Sci. **11**, 1, 1956.) (14 S.)

Im ersten Teil der Arbeit wird über Messungen der Viskosität von Polyisobutylenlösungen (mittleres Molekulargewicht 80000) in Abhängigkeit von Konzentration und Temperatur mit einem Rotationsviskosimeter berichtet. Das Viskosimeter hat einen Spalt von 0,006 in. Die Schergeschwindigkeiten liegen bei 6000 sec^{-1}, die Konzentrationen der Lösungen zwischen 10 und 25 Gew.-% und die Temperaturen zwischen 10 und 40° C. Die Fließkurven zeigen durchweg nicht-Newtonschen Charakter, aber keine Thixotropie. Die Kurvenform wird als pseudoplastisch bezeichnet. Der von anderen Autoren für solche Fälle vorgeschlagene Zusammenhang

$$\tau = b \cdot D^s,$$

worin b und s bestimmbare Konstanten sind, bestätigt sich erneut. Die Konzentrationsabhängigkeit der Viskosität läßt sich mit der Gleichung

$$b = \frac{\tau}{D^s}$$

beschreiben. b ist hier eine von D unabhängige Konstante, τ die Scherkraft. Der Temperatureinfluß wird durch die Linearität von $\ln \eta$ in $\frac{1}{T}$ dargestellt.

Im zweiten Teil der Arbeit wird mit den Meßergebnissen eine allgemeine Viskositätsgleichung abgeleitet, die für pseudoplastische Flüssigkeiten beim laminaren Fließen in Kapillaren gelten soll. Ein entsprechendes Kapillarviskosimeter (0,5 bis 1,0 cm lichte Kapillarenweite) wurde entwickelt. Die gleichen Polyisobutylenlösungen und Ammoniumalginatlösungen wurden damit gemessen. Die Ergebnisse bestätigen die abgeleiteten Gleichungen und stimmen mit den rotationsviskosimetrischen überein. Innerhalb der Fehlergrenze ist der Wandeffekt bei den untersuchten Beispielen nicht kontrollierbar.

K. Jäckel (Ludwigshafen/Rh.)

Wippler, C. (Centre de Recherches sur les Macromolécules, Strasbourg, Frankreich). **Lichtstreuung durch makromolekulare Lösungen. III. Experimentelle Untersuchung des Einflusses eines elektrischen Feldes auf Kettenmoleküle.** (J. Chim. Phys. **53**, 346–358, 1956.)

An Lösungen von Poly-D-phenylalanin in Benzol und an Nitrozelluloselösungen – in beiden Fällen unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes – durchgeführte Streulichtmessungen zeigen, daß die Methode in der Praxis – wenigstens bei Kettenmolekülen – auf solche Partikel beschränkt ist, die ein permanentes elektrisches Moment besitzen. Diese Einschränkung könnte jedoch wegfallen, wenn das elektrische Orientierungs- durch ein hydrodynamisches Feld ersetzt würde.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Wippler, C. (Centre de Recherches sur les Macromolécules, Strasbourg, Frankreich). **Lichtstreuung durch makromolekulare Lösungen. II. Experimentelle Untersuchung des Einflusses eines elektrischen Feldes auf starre Teilchen.** (J. Chim. Phys. **53**, 328–345, 1956.)

Es werden die experimentellen Ergebnisse wiedergegeben, die bei der Messung des Einflusses dieses elektrischen Feldes auf das Streulicht von Suspensionen starrer Teilchen gewonnen wurden. Die Resultate der an Tabakmosaikvirus, Bentonit, Hektorit und Thymusnukleinsäure durchgeführten Untersuchungen bestätigen weitgehend die Exaktheit der theoretischen Überlegungen. Die verwendete Meßanordnung wird beschrieben.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

b) Physikalische Chemie

Kok, B. (T.N.O. Solar Energy Project, Laboratory of Plant Physiological Research, Agricultural University Wageningen, Niederlande). **Photo-Synthese in Blitzlicht.** (Biochim. Biophys. Acta **21**, 245–258, 1956.)

Kinetische Untersuchungen der Photosynthese bei Blitzlicht, sowie bei kontinuierlichem Lichte, wurden durchgeführt. Dabei ergab es sich, daß während einer kurzen Blitz-Periode photochemisch ein Zwischenkörper mit langer Lebensdauer durch einen Einquanten-Prozeß gebildet wird. Wird die Blitz-Periode ausgedehnt, so tritt anfänglich ein ausgeprägter, temperaturabhängiger Anstieg der Ausbeute ein, was die Bildung eines zusätzlichen Zwischenkörpers aus Lichtquanten und Sauerstoff andeutet. Wird die Blitz-Periode bis auf etwa 0,03 Sekunden gesteigert, so steigt der Ertrag mit der Geschwindigkeit an, wie sie bei streng kontinuierlichem Lichte beobachtet wird.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Greenstein, D. S. (Johnson Research Foundation, University of Pennsylvania, Philadelphia, Penn., USA). **Die Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für Enzymreaktionen aus der Kinetik des Verschwindens von Enzym-Substrat-Verbindungen.** (Arch. Biochem. Biophys. **62**, 284–292, 1956.)

Mit Hilfe einer mathematischen Näherung gelang eine Lösung für die Kinetik des Katalyse-Wasserstoffsuperoxyd- und des Peroxydase-Komplexes. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante 1. Ordnung (k) wird als Funktion von Geschwindigkeitskonstanten und Konzentrationen von Enzymen und Donator angegeben. Die mitgeteilten Analysenergebnisse rechtfertigen Chances's Erklärung der Nichtlinearität von k gegenüber der Donatorkonzentration.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Toor, H. L. (Carnegie Institute of Technology, Pittsburgh 13, Pa.). **Die Energiegleichung für viskoses Fließen.** (Ind. Eng. Chem. **48**, 922–926, 1956.)

Der Verfasser will in der Arbeit nachweisen, daß es zum mindesten bei der Berechnung der Temperaturverteilung in einer Strömung nicht zulässig ist, eine Flüssigkeit als inkompressibel zu betrachten, also anzunehmen, daß ihre Dichte weder von der Temperatur noch vom Druck abhängt, selbst wenn Kompressibilitäts- und Ausdehnungskoeffizient sehr klein sind. Er zeigt zunächst, daß sich die Energiegleichung einer kompressiblen Flüssigkeit von der einer inkompressiblen dadurch unterscheidet, daß sie neben dem Wärmekonvektionsglied, dem Wärmeleitungsglied und der Dissipationsenergie ein zusätzliches Glied enthält, das von der Änderung des Druckes und dem Ausdehnungskoeffizienten abhängt, und daß ferner in der Dissipationsfunktion ein von dem Kompressibilitäts- und dem Ausdehnungskoeffizienten abhängiger Zusatzterm auftritt. Die Energiegleichung für kompressible Flüssigkeiten verwendet der Verfasser dann zur Berechnung des Temperaturprofils, das sich in einer Rohrströmung weit hinter dem Einlauf, wo die Verhältnisse von der Koordinate in Rohrrichtung unabhängig geworden sind, einstellt. Die Durchführung der Rechnung erfolgt für die Klasse von Flüssigkeiten, die einem Fließgesetz von der Form $\frac{\partial u}{\partial r} = -A\tau^{n-1}$ gehorchen. Zu ihr gehören auch die Newtonschen Flüssigkeiten mit $n = 2$. Zur Vereinfachung des kompliziorten mathematischen Problems macht der Autor einige fragwürdige Voraussetzungen, ohne den Nachweis ihrer Berechtigung zu führen. So nimmt er an, daß das Fließgesetz weder von der Temperatur noch vom Druck abhängt. Dadurch kann er das Gleichungssystem Bewegungsgleichungen–Energiegleichung entkoppeln und zuerst aus den Bewegungsgleichungen die Strömungsgeschwindigkeiten berechnen und dann die Resultate in die Energiegleichung einsetzen. Wenn man bedenkt, daß die Viskosität viel stärker von der Temperatur abhängt als die Dichte, so erscheint dieses Vorgehen doch recht problematisch. Ferner kann man nicht übersehen, ob es berechtigt ist, die Kompressibilitätseinflüsse in der Dissipationsfunktion zu vernachlässigen, während man sie in dem die Druckänderungen enthaltenden Glied berücksichtigt. Als Resultat der Rechnung erhält der Autor eine Temperaturverteilung, die sich wesentlich von der unter Annahme von Inkompressibilität errechneten unterscheidet. Es kann sogar bei gewissen Flüssigkeiten vorkommen, daß die Temperaturen in der Rohrachse tiefer liegen als an der Rohrwand. Dem Referenten erscheint es trotz richtiger Durchführung der Rechnung bei der Fragwürdigkeit der gemachten Voraussetzungen doch zweifelhaft, ob das erhaltene Resultat dem tatsächlichen Verhalten einer Flüssigkeit entspricht.

U. Rost (Göttingen)

f) Biologie und Medizin

Wandoll, P. J., J. Rotblat, E. D. Wills u. A. Wormall (Department of Biochemistry and Physics, Medical College of St. Bartholomeis's Hospital, London, E. C. 1, England). **Die Wirkungen ionisierender Strahlen auf Serum-Komplement und Enzyme.** (Nature **178**, 307, 1956.)

Bei der Röntgenbestrahlung von verdünnten Serum-Lösungen, jedoch nicht bei unverdünntem Serum, wird die spezifische hämolytische Aktivität des Serum-Komplementes zerstört. Es wird vermutet, daß die verstärkte Zerstörung des Komplementes in verdünnten Lösungen durch die Reduktion der Konzentration der schützenden Substanzen im Serum verursacht wird. Die prozentmäßige Inhibierung folgt annähernd einer Exponentialfunktion der Dosis, aber anscheinend besteht keine einfache Beziehung zwischen dem Ausmaß der Zerstörung und dem Verdünnungsgrad des Serums. Die Gegenwart von Sauerstoff blieb ohne Einfluß auf den Effekt, aber durch Zugabe von Cystein oder Cysteamin zum verdünnten Serum vor der Bestrahlung ließ sich der zerstörende Einfluß der Bestrahlung teilweise verhindern (Reduktion auf 48% durch Cystein, 32% durch Cysteamin). Offensichtlich entsteht während der Bestrahlung im Serum keine Anti-Komplement-Substanz. Die Aktivität von Cholinesterase, Lipase und Alkaliphosphatase im Serum ließ bei Bestrahlung auch dann noch nicht nach, als Komplement unter den gleichen Bedingungen bereits völlig unwirksam wurde. Demnach besteht keine deutliche Selektivität hinsichtlich der biologischen Wirkungen von Röntgenstrahlen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Cann, J. R. u. E. W. Clark (Department of Biophysics, Florence R. Sabin Laboratories, University of Colorado Medical Center, Denver, Col., USA). **Kinetik der Antigen-Antikörper-Reaktion. Einfluß von Salzkonzentration und p_H-Wert auf die Neutralisationsgeschwindigkeit von Bakteriophage durch gereinigte Fraktionen von spezifischem Antiserum.** (J. Amer. Chem. Soc. **78**, 3627–3631, 1956.)

Die Kinetik der Neutralisation von Bakteriophage T2r$^+$ durch gereinigte Fraktionen von spe-

zifischem Antiserum zeigt einen elektrostatisch kontrollierten Diffusionsprozeß. Die Einflüsse von Salzkonzentration und p_H-Wert auf die Neutralisationsgeschwindigkeit werden durch die Änderungen in den elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den entgegengesetzt geladenen kombinierenden Flächen von Antigen und Antikörper gedeutet, die modifiziert werden durch die Änderung in der Kollisionsfrequenz zwischen Virusteilchen und Antikörper-Molekül. Anscheinend sind an der Antigen-Antikörperbindung eine oder gar mehrere Carboxylatgruppen beteiligt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Newmark, P. u. D. Fraser, Lawrence, Kansas. **Zusammensetzung eines in Tabakpflanzen vorhandenen abnormen Proteins infiziert mit Tabak-Mosaik-Virus.** (J. Am. Chem. Soc. **78**, 1588, 1956.) (2 S.)

In Tabakpflanzen, die mit dem Tabak-Mosaik-Virus infiziert sind, wird ein abnormales, nucleinsäurefreies Protein gefunden. In der vorliegenden Arbeit wird die Aminosäurenzusammensetzung dieses Proteins untersucht und der Aminosäurenzusammensetzung des Proteins gegenübergestellt. 1. In dem Protein sind dieselben 14 Aminosäuren vorhanden, die sich auch im Virusprotein befinden. Keines der beiden Proteine enthält auffindbare Mengen an Histidin oder Methionin. 2. Es sind auch keine signifikanten, quantitativen Unterschiede zwischen den einzelnen Aminosäuren der beiden Proteine zu finden. 3. Das abnorme Protein kann nicht ohne Denaturierung bis auf 60° C erhitzt werden, wie dies bei dem Protein des Virus möglich ist. Auch bei 0–5° C scheint das abnorme Protein nicht so stabil zu sein wie das Virusprotein.

W. Stamm (Basel)

Tuttle, A. H., Memphis. **Eine Substanz im menschlichen Serum, die mit Hämoglobin reagiert.** (Science **123**, 416, 1956.) (½ S.)

Kleine Mengen von Hämoglobin stören die quantitative Bestimmung der α_2- und β-Globulinfraktion im Blutserum beträchtlich. Dies konnte vor kurzem der Verfasser zeigen, der diese Substanz als „hemoglobin-reactive substance" bezeichnete. Dem Verfasser war jedoch nicht bekannt, daß diese Substanz bereits zwei Jahre vor ihm von Wieme gefunden und als ein Haptoglobin der α_2-Globulingruppe identifiziert wurde. Über diese Substanz ist bereits seit 1942 von europäischen Forschern gearbeitet worden. Es ist die Absicht von Tuttle, mit dem vorliegenden Artikel auf diese Arbeiten zu verweisen.

W. Stamm (Basel)

Schwarz, R. und E. Baronetzky (Institut f. anorg. Chemie und Elektrochemie der Rhein.-Westfäl. T. H. Aachen). **Ein chemischer Beitrag zum Silicose-Problem.** (Angew. Chemie **62**, 573–577, 1956).

In dieser Arbeit wird das Silicoseproblem im Modellversuch von der chemischen Seite her angegangen. Bisher bestehen 3 Theorien über die Entstehung der Silicose: 1. Entstehung auf Grund mechanischer Reizung, 2. Entstehung auf Grund einer Reizwirkung durch gelöste Kieselsäure und 3. Entstehung durch Eiweißabbau, hervorgerufen durch katalytische Effekte der Grenzflächen Quarz/Gewebe. In diesem Zusammenhang untersuchen die Autoren: den Existenzbereich der wasserlöslichen Monokieselsäure, das System Quarz/Wasser und die Dephosphorylierung der Ribonucleinsäure. Die Verff. stellen die Theorie auf, daß die Silicose auf einem Antagonismus Phosphorsäure-Kieselsäure beruht. Aus den phosphathaltigen Verbindungen der Zelle soll das Phosphat durch Kieselsäure verdrängt werden und dadurch entarten. Damit werden diese wichtigen Verbindungen funktionsuntüchtig. Zusätzliche Gaben von Phosphat soll in vitro dem Austauschprozeß entgegen wirken.

W. Stamm (Basel)

Dickman, S. R., J. P. Aroskar u. R. P. Kropf (Department of Biological Chemistry, University of Utah, College of Medicine, Salt Lake City, Utah, USA). **Aktivierung und Inhibierung von Ribonuklease aus Schaf-Pankreas.** (Biochim. Biophys. Acta **21**, 539–545, 1956.)

Eine spektralphotometrische Untersuchung von Ribonuklease wird beschrieben. Die Methode spricht noch auf 0,005 γ des Enzyms bei einem p_H-Wert von 7,5 und auf 0,1 γ bei p_H = 5,0 an. Die Salzaktivierung dieses Fermentes wurde systematisch untersucht. Die durch p-Chloromercuribenzoat hervorgerufene schwache Inhibierung des Enzyms wurde bei Gegenwart von Gelatine oder EDTA geringer und verschwand völlig durch eine Mischung der beiden. N-Äthylmaleinimid, Jodacetimid oder oxydiertes Glutathion bewirkten keinerlei Abnahme der Ribonuklease-Aktivität. Die experimentellen Daten deuten an, daß für die Aktivität dieses Fermentes zumindest Sulfhydrylgruppen nicht erforderlich sind.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Healy, G. M., L. Siminovitch, R. C. Parker u. A. F. Graham (Connaught Medical Research Laboratories, University of Toronto, Toronto Canada). **Die Konstanz des Phosphors der Desoxyribonukleinsäure bei in vitro vermehrten tierischen Zellen.** (Biochim. Biophys. Acta **20**, 425 bis 426, 1956.)

Zur Klärung der Frage, ob die Erneuerung der Proteine und Nukleinsäuren in tierischen Geweben das Ergebnis eines intrazellularen Umsatzes darstellt, wurde die Erneuerung des Phosphors in der Desoxyribonukleinsäure-(DRNS-)Fraktion eines in vitro vermehrten Stammes tierischer Zellen untersucht. Bei der Verwendung von radioaktiv-markierten P-Präparaten ließ sich kein wesentlicher Neueinbau in DRNS feststellen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Bailey, J. L., S. Moore u. W. H. Stein (The Rockefeller Institute for Medical Research, New York 21, N. Y., USA). **Peptide, die bei der Hydrolyse von mit Ameisensäure oxydierter Ribonuklease durch Pepsin entstehen.** (J. Biol. Chem. **221**, 143 bis 150, 1956.)

Das bei der Hydrolyse von oxydierter Ribonuklease durch Pepsin entstehende Peptidgemisch wurde an Ionenaustauschersäulen fraktioniert, wobei 8 verschiedene Peptide isoliert werden konnten. Etwa die Hälfte der 124 Aminosäurereste im Protein ließen sich in Form von 2 Tetra-, einem Hexa- und einem Octopeptid, sowie zwei größeren Bruchstücken aus 12 bzw. 43 Aminosäureresten erfassen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Redfield, R. R. u. C. B. Anfinsen (Laboratory of Cellular Physiology and Metabolism, National Heart Institute of Health, Department of Health, Education and Welfare, Bethesda, Md., USA). **Die Struktur der Ribonuklease. II. Die Ge-**

winnung, Trennung und relative Anordnung der enzymatisch entstandenen Bruchstücke. (J. Biol. Chem. **221**, 385–404, 1956.)

Als Ergebnis umfangreicher Untersuchungen wird eine teilweise gesicherte Strukturformel für Ribonuklease angegeben. Daraus geht hervor, daß im *C*-terminalen Teil des Moleküls 3 der 4 Prolin- und 2 der 4 Histidinreste des Proteins vorliegen. Dieses Resultat ist von besonderer Bedeutung im Hinblick auf die Inaktivierung des Fermentes durch Photooxydation des Histidins und die schon länger vermutete Lokalisierung des aktiven Zentrums der Ribonuklease in der Nähe des *C*-terminalen Kettenendes. Die Möglichkeiten einer allgemeinen Anwendung des benützten Analysenverfahrens zur Aufklärung der Struktur größerer Proteine werden diskutiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Mokrasch, L. C u. R. W. McGilvery (Department of Physiological Chemistry, University of Wisconsin Medical School, Madison, Wisc., USA). **Reinigung und Eigenschaften von Fruktose-1,6-Diphosphatase.** (J. Biol. Chem. **221**, 909–917, 1956.)

Die Reinigung von Fruktose-1,6-Diphosphatase gelang ohne Autolyse. Es wird über die Eigenschaften des Enzymes einschließlich der Änderungen berichtet. die dieses durch die Wirkung von Papain erleidet.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Burton, R. M. u. M. Lamborg (McCollum-Pratt Institute, The Johns Hopkins University, Baltimoore, Md., USA). **Der Einfluß von Wasserstoffperoxyd und Kupfer-II auf reduzierte und oxydierte Diphosphopyridin-Nukleotide.** (Arch. Biochem. Biophys. **62**, 369–379, 1956.)

Alkalisches Wasserstoffperoxyd hat in Gegenwart von Cu-II-Ionen verstärktes Einwirkungsvermögen auf reduziertes und oxydiertes Diphosphopyridin-Nukleotid: (a) Reduziertes Diphosphopyridin-Nukleotid wird oxydiert, (b) das Diphosphopyridin-Nukleotid wird an der Nikotinamid-Ribose-Bindung gespalten und (c) Nikotinamid wird zu einem blau-fluoreszierenden Produkt oxydiert. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Kaplan, N. O. u. M. M. Ciotti (McCollum-Pratt Institute, The Johns Hopkins University, Baltimore, Md., USA). **Chemie und Eigenschaften des 3-Acetylpyridin-analogon von Diphosphopyridinnukleotid.** (J. Biol. Chem. **221**, 823–832, 1956.)

Die Isolierung des 3-Acetylpyridin-Analogon von DPN (APDPN) wird beschrieben. Dieses reagiert mit Cyanid, Bisulfit und Dihydroxyaceton unter Komplexbildung, die sich spektroskopisch charakterisieren läßt. Die Reaktion mit diesen Agenzien verläuft bei APDPN wesentlich günstiger als mit DPN. Die Eigenschaften von APDPN und DPN werden im Hinblick auf Strukturdifferenzen diskutiert. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Roholt, O. A. Jr. u. D. M. Greenberg (Department of Physiological Chemistry, University of California School of Medicine, Berkeley, USA). **Leber-Arginase. IV. Der p_H-Einfluß auf die Kinetik des durch Mangan aktivierten Enzyms.** (Arch. Biochem. Biophys. **62**, 454–470, 1956.)

Die p_H-Aktivitätskurve von gereinigter durch Mn** aktivierter Arginase wurde aufgenommen, wobei sich maximale Aktivität bei $p_H = 10{,}2$ zeigte. Die Konstanten der Enzym-Substrat-Dissoziationsgleichung von Michaelis-Menten variieren mit dem p_H-Wert. Die Kurven dieser Variation lassen sich mathematisch auf der Basis der Dissoziationskonstanten der Aminogruppe des Arginins und der Konstanten für die zur katalytischen Aktivität des Enzyms notwendigen ionisierbaren Gruppen deuten. Es ließ sich folgern, daß die aktive Form des Arginins, die vom Enzym angegriffen werden kann, die des Zwitterions der Aminosäure ist. $1{,}32 \times 10^5$ Argininmoleküle lassen sich bei 25° durch ein Enzymmolekül hydrolisieren.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Fantl u. R. J. Sawers (Baker Medical Research Institute and Alfred Hospital Clinical Research Unit, Melbourne, Australien). **Antikoagulationsspezifität und physiologisch inaktives Prothromboplastin.** (Nature **177**, 1233–1234, 1956.)

Eine geringe Anzahl von hämophilitischen Patienten erfahren durch Blut- oder Plasmatransfusionen zunächst eine Besserung, entwickeln jedoch später in ihrem Blut ein Antikoagulationsmittel, das zeitweilig weitere Transfusionen wirkungslos macht. Es wurde vermutet, daß letzteres einen Antikörper zum transfundierten Antigen darstellt; aber Präzipitinteste waren nur selten positiv. Es konnte gezeigt werden, daß das Antikoagulans spezifisch mit β-Prothromboplastin vom Menschen reagiert, aber bei solchem aus Kaninchenplasma keine Aktivität zeigt. Die erzielten Befunde werden diskutiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Hakala, M. T., A. J. Glaid u. G. W. Schwert (Department of Biochemistry, Duke University School of Medicine, Durham, N. C., USA). **Milchsäure-Dehydrogenase. II. Änderung der kinetischen und Gleichgewichtskonstanten mit der Temperatur.** (J. Biol. Chem. **221**, 191–209, 1956.)

Bei $p_H = 6{,}8$ wurden die kinetischen und Gleichgewichtskonstanten des Milchsäuredehydrogenasesystems für einen weiten Temperaturbereich bestimmt. Daraus läßt sich schließen, daß – obwohl für die Reaktion nicht immer ein einziger Reaktionsmechanismus formuliert werden kann – die wahrscheinlichste Reaktionsfolge einen oder mehrere ternäre Komplexe aus Enzym, Koenzym und Substrat einschließt. Der ΔH-Wert für die Reaktion, der aus der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante berechnet wurde, stimmt gut mit dem jüngst direkt kalorimetrisch bestimmten von Katz (Biochim. et biophys. Acta, **17**, 226, 1955) überein.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Plescia, J., K. Amiraian u. M. Heidelberger (Department of Medicine and Biochemistry, Columbia University College of Physicians and Surgeons and the Presbyterian Hospital, New York, N. Y., USA). **Eine kinetische Methode für die Titration von Komplement.** (Arch. Biochem. Biophys. **62**, 346–354, 1956.)

Eine einfache Gleichung wird abgeleitet, die die Halbwertszeit der Hämolyse-Reaktion mit der Konzentration des Komplements verbindet, ferner eine experimentelle kinetische Methode zur Bestimmung der Halbwertszeit der Reaktion angegeben. Die Anwendung letzteren Verfahrens zur quantitativen Bestimmung von Komplement wird beschrieben und seine Vorteile gegenüber den bekannten statischen Methoden diskutiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Caravaghios, R. P. Chiaverini (Istituto di Patologia Generale u. Istituto di Semeiotica Medica, Universita di Pisa). **Papierelektrophorese der löslichen Proteine des Zentralnervensystems.** (Experientia **12**, 303–304, 1956.)

Beschreibung der Analysentechnik und Darlegung der bei der papierelektrophoretischen Trennung der löslichen Proteine des Zentralnervensystems von Albino-Ratten gewonnenen Ergebnisse. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Nicol, D. S. H. W. u. L. F. Smith (Department of Biochemistry, University of Cambridge, England). **Die biologische Aktivität der Insulin-Peptide.** (Biochem. J. **64**, 17 p, 1956.)

Es konnte bestätigt werden, daß DA-Insulin, d. h. solches ohne C-terminalen Alaninrest aktiv bleibt, während seine Aktivität bei langsamer Freisetzung von Asparagin fortschreitend abnimmt. DA-Insulin und DHA-Insulin (d. i. Insulin ohne endständiges Heptapeptid und Alaninrest) bilden zwar Fibrillen wie das gewöhnliche Insulin, sind in dieser Form aber ziemlich inaktiv.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

3. Grenzflächenerscheinungen

b) Grenzflächenspannung und Adsorption

Arthur, J. R., E. J. Newitt u. M. M. Raftery (British Coal Utilisation Research Association, Randalls Road, Leatherhead, England). **Wirkung von Sauerstoff an der Oberfläche bei der Aktivierung von karbonisierten Kohlen durch teilweise Verbrennung.** (Nature **178**, 157–158, 1956.)

Eine an einigen Kohlen mit sehr verschiedenen Reaktionsgraden durchgeführte Untersuchung der langsamen Reaktion mit Sauerstoff erbrachte den eindeutigen Beweis dafür, daß Oberflächensauerstoff die normale Einstellung der Reaktivität poröser Kohlen verzögern kann, die bei ihrem teilweisen Verbrauch eintritt. Der genaue Mechanismus der durch Oberflächensauerstoff ausgelösten Verzögerung ist unbekannt; der wahrscheinliche Vorgang wird diskutiert. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Ohlenbusch, H. D. (Inst. f. Physiol. Chemie und Physikochemie der Univers. Kiel). **Adsorption an Grenzflächen zwischen flüssigen Phasen. I. Thermodynamik.** (Z. f. Elektrochemie **60**, 603–606, 1956.)

Wegen der Schwierigkeit, den Oberflächenüberschuß Γ des Gibbs'schen Adsorptionssatzes physikalisch zu interpretieren, wird nach Verschaffelt und Guggenheim die zwischen zwei Phasen liegende Grenzfläche als gesonderte Phase so abgegrenzt, daß alle strukturell bedingten Inhomogenitäten in ihr eingeschlossen sind. Die Ableitung des chemischen Potentials führt dann zu dem Ergebnis, daß seine Größe für eine Komponente von dem Ausmaß abhängt, in dem die Grenzfläche an der Variation dieser Komponente beteiligt ist. Für kugelförmige Tröpfchen folgt hieraus die Thomsensche Formel und, ganz allgemein unter der Voraussetzung, daß der Flächenbedarf der beteiligten Komponenten gleich sei, die Gleichung von v. Szyszkowski. Zur Langmuir'schen Adsorptionstherme gelangt man nur unter den Voraussetzungen, daß die Lösungsmittel in den beiden abgegrenzten Phasen unmischbar sein sollen und die adsorbierte Substanz stark oberflächenaktiv sei. Die bei Anwesenheit polarer Substanzen entstehende diffuse Doppelschicht kann nicht in die Grenzphase mit einbezogen werden, jedoch muß ihr elektrostatischer Energieinhalt bei der Berechnung der freien Grenzflächenenergie berücksichtigt werden.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Ohlenbusch, H. D. (Inst. f. Physiol. Chemie und Physikochemie der Univers. Kiel). **Adsorption an Grenzflächen zwischen flüssigen Phasen. II. Elektrolytadsorption und Aufbau der elektrischen Doppelschichten.** (Z. f. Elektrochemie **60**, 607–616, 1956.)

Der Vorgang der Adsorption oberflächenaktiver Elektrolyte an Öl-Wasser-Grenzflächen wird unter Annahme einer elektrochemischen Doppelschicht mit einem diffusen und einem ladungsfreien Anteil diskutiert. Der wesentliche Abfall des Verteilungspotentials und des Dipolpotentials erfolgt in der Ölphase, während für die Höhe des durch Ionenadsorption entstehenden Potentials die wäßrige Phase bestimmend ist. Der Aufbau der gesamten elektrochemischen Doppelschicht wird erläutert und ihr Potential als Funktion der Flächenladung berechnet. Die gleichen Verhältnisse werden an Hand der Gibbs'schen Gleichung untersucht und ein Ausdruck für die Grenzflächenerniedrigung gefunden, welcher einmal den osmotischen Anteil der Grenzflächenenergie und andererseits den Energieinhalt der gesamten Doppelschicht wiedergibt. Zum Vergleich werden experimentelle Daten herangezogen und ihr Verhältnis zu den theoretisch berechneten Werten diskutiert.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

4. Kolloide Systeme

c) Aerosole und Schäume

Thomas, Jess W. (Health Physics Division, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee). **Größenbestimmung von Aerosolteilchen mit Hilfe einer Diffusionsbatterie.** (Journ. Coll. Sci. **10**, 246–255, 1955.)

Eine „Diffusionsbatterie" besteht aus einer Anzahl langer, schmaler Kanäle, in denen eine laminare Strömung herrscht. Die Messung der Eindringtiefe eines homogenen Aerosols submikroskopisch kleiner Teilchen erlaubt die Bestimmung der Diffusionskonstanten und der Größe der Teilchen. Das Ziel der Untersuchung war eine Abgrenzung des Gültigkeitsbereiches dieser Methode. Die Diffusionsbatterie ist verwendbar zur Größenbestimmung von Teilchen von Molekülgröße bis 0,3 Mikron. Schwierigkeiten, die bei der Konstruktion des Gerätes auftreten, beschränken die praktische Verwendbarkeit allerdings auf Teilchengrößen unter 0,1 Mikron. H.-W. Georgii (Frankfurt a.M.)

Lodge, James P. u. Barbara J. Tufts (Cloud Physics Project, University of Chicago, Chicago 37, Ill.). **Elektronenmikroskopische Untersuchungen an NaCl-Teilchen, die mittels eines Aerosolgenerators erzeugt wurden.** (Journ. Coll. Sci. **10**, 256–262, 1955.)

Die Einflüsse von Temperatur, Feuchte und dem Alter des Glühfadens werden an NaCl-Teilchen elektronenmikroskopisch untersucht. Das Aerosol wurde mittels eines Glühdraht-Generators nach La Mer erzeugt. Die Teilchengröße scheint von der Temperatur und dem Alter des Glühdrahtes abzuhängen, die Konzentration ist eine Funk-

tion der Temperatur allein. Die Form der entstehenden NaCl-Kristalle erweist sich bereits sehr kleinen Änderungen der relativen Feuchte gegenüber sehr empfindlich.

H.-W. Georgii (Frankfurt a. M.)

e) Gele

Gordon, M., B. M. Grieveson u. I. D. McMillan (Technical Chemistry Department, Royal Technical College, Glasgow, C. 1, Schottland). **Klassische Gelbildung bei der Vernetzungspolymerisation eines ungesättigten Polyesters als Modell.** (Trans. Far. Soc. **52**, 1012–1023, 1956.)

Die klassische Vernetzungstheorie der Gelbildung konnte absolut wie auch relativ für das Copolymerisationssystem Methylmethacrylat + Polyäthylenfumarat (MMA + PEF) bestätigt werden. Die konstante Aktivierungsenergie des Prozesses ist ebenso aus der klassischen Theorie abzuleiten. Der Reaktionsmechanismus für das Erhärten von MMA + PEF wurde als einfache Copolymerisation ermittelt, worin Reaktionsgeschwindigkeit und Aktivierungsenergie des Prozesses bis herab zu reinem MMA vom Mengenverhältnis der Komponenten praktisch unabhängig sind.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Gordon, M. u. R.-J. Roe (Technical Chemistry Department, Royal Technical College, Glasgow, C 1, Schottland). **Diffusion und Gelbildung bei Polyadditionen. I. Verteidigung der klassischen Netzwerk-Theorie der Gelbildung.** (J. Polymer Sci. **21**, 27–37, 1956.)

Die Theorie der Diffusionskontrolle der Gelierung bei polyfunktionellen Polyadditionen wird widerlegt und experimentell gezeigt, daß die Endstufe in einem Modellsystem durch Diffusionskontrolle bis nach Einsetzen der Gelierung nicht beeinflußt wird. Es wird theoretisch gezeigt, daß die Diffusionskontrolle der Querverbindungsstufe sogar noch später einsetzt. Die quantitative Anwendung der Diffusionstheorie bestätigt die erreichten Schlüsse. Die Gründe für die beobachteten Verspätungen der Gelierung bei Abwesenheit von durch Diffusion kontrollierten Querverbindungen werden durch intramolekulare Ringbildungs- und Kettenübertragungswirkungen gedeutet.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Gordon, M. u. R. J. Roe (Technical Chemistry Department, Royal Technical College, Glasgow, Schottland). **Diffusion und Gelbildung bei Polyadditionen. II. Theorie der Viskosität-/Umsatz-Kurve.** (J. Polymer Sci. **21**, 39–56, 1956.)

Die Kurve, die die Viskosität als Funktion des Umsatzes im System Methyl-Methacrylat (95 Mol%), Äthylendimethacrylat (5 Mol%) bis zum Gelpunkt darstellt, wird theoretisch vorausgesagt, wobei hauptsächlich die klassische Theorie der Gelbildung zugrundegelegt wurde. Die Ergebnisse und die einzelnen Korrekturgrößen werden eingehend diskutiert. Es wurde gefunden, daß die anfängliche Grenzviskosität des Systems erheblich niedriger als die für reine Methyl-Methacrylat-Polymerisation ist. Diese Viskositäts-Reduktion wird zum erheblichen Teil dem Zusammenpacken primärer Ketten durch Bildung interner Ringe von erheblicher Größe zugeschrieben.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

5. Makromolekulare Substanzen

a) Natürliche Makromoleküle (Proteine, Kohlehydrate, Nucleinsäuren, Kautschuk)

Gutter, F. J., H. A. Sober u. E. A. Peterson (Laboratory of Biochemistry, National Cancer Institute, National Institutes of Health, Public Health Services, US-Department of Health, Education and Welfare, Bethesda, Md., USA). **Der Einfluß von Mercaptoäthanol und Harnstoff auf das Molekulargewicht von Hämoglobin.** (Arch. Biochem. Biophys. **62**, 427–434, 1956.)

Menschliches Hämoglobin wird im Gegensatz zu Pferdehämoglobin nicht durch konzentrierte Harnstofflösungen dissoziiert, jedoch ändert sich seine Gestalt beträchtlich. Beide Hämoglobine werden aber durch Mercaptoäthanol und – noch stärker – durch eine Kombination aus dieser Substanz und Harnstoff in Lösung gespalten. Der Mechanismus der Mercaptoäthanolwirkung ist nicht aufgeklärt, aber anscheinend werden durch dieses andere Bindungen als die für Harnstoff empfindlichen angegriffen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Lenney, J. F. (The Fleischmann Laboratories of Standard Brands Incorporated, Stamford, Conn., USA). **Untersuchung von 2 Hefe-Proteasen.** (J. Biol. Chem. **221**, 919–930, 1956.)

Aus Bäckerhefe ließen sich zwei verschiedene Proteasen isolieren, die teilweise charakterisiert werden konnten. Protease A ist äußerst labil in Harnstofflösungen, und ihr optimaler p_H-Wert für die Spaltung von säuredenaturiertem Hämoglobin beträgt 3,7. Bei Verwendung von harnstoffdenaturierten Proteinen als Substrate wurde als optimaler p_H-Wert für Protease B 6,2 ermittelt. Protease B besitzt im Gegensatz zu Protease A essentielle Sulfhydrylgruppen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Koch, A. L., W. A. Lemont u. J. J. Katz (Biological and Medical Research and Chemistry Divisions, Argonne National Laboratory, Lemont, Ill. u. Department of Biochemistry, University of Chicago, Ill., USA). **Der Einfluß wasserfreier starker Säuren auf Ribonuklease und Lysozym.** (Arch. Biochem. Biophys. **63**, 106–117, 1956.)

Ribonuklease und Lysozym lassen sich aus verschiedenen wasserfreien Medien auflösen und wiedergewinnen und sind in bestimmten physikalischen und enzymatischen Eigenschaften vom Original nicht zu unterscheiden; vorausgesetzt, daß die Temperatur niedrig gehalten wird und die Einwirkung verhältnismäßig kurz ist. Disulfidbildungen bleiben in Fluorwasserstofflösungen stabil. Aus den Ergebnissen wird geschlossen, daß die Inaktivierung wahrscheinlich mit der Aufspaltung einer geringen Anzahl von Peptidbindungen verbunden ist, ohne daß eine Abnahme im M. G. eintritt, das hydrodynamische Volumen sich jedoch dafür vergrößert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Hartley, B. S. (Department of Biochemistry, University of Cambridge, England). **Das Wirkungszentrum der Inhibitoren für α-Chymotrypsin.** (Biochem. J. **64**, 27p, 1956.)

Der p_H-Einfluß auf die Reaktion zwischen α-Chymotrypsin und *p*-Nitrophenyldiäthylphosphat wurde untersucht. Die Ergebnisse vertragen sich mit der Hypothese, daß Organophosphor-Inhibito-

ren zunächst mit dem Imidazolring eines Histidinesters reagieren. Da der substituierte Phosphor isoliert an eine Serinhydroxylgruppe angefügt werden kann, scheint es möglich, daß ein intramolekularer Übergang der Phosphorylgruppe von Histidin zu Serin erfolgt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Ogston, A. G. u. M. P. Tombs (Biochemistry Department, University of Oxford, England). **Eine Mehrdeutigkeit in der Lösungsmittel-Variablen der Löslichkeitsprobe.** (Nature **178**, 200–201, 1956.)

Am Beispiele von β_1-Lactoglobulin wird der Verlauf der Kurve der Gleichgewichtskonzentration bei der Löslichkeitsprobe für den Fall diskutiert, daß ein einheitliches Protein in der Lösung mit mehreren festen Phasen in Abhängigkeit von der Salzkonzentration im Gleichgewicht steht.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Grunberg-Manago, M. (Laboratoire de Biochimie, Institut de Biologie physico-chimique, 13, rue Pierre-Curie, Paris (5e), Frankreich). **Synthese und enzymatischer Abbau der Polynukleotide.** (Bull. Soc. Chim. Biol. **38**, 589–613, 1956.)

Sammelreferat unter Berücksichtigung eigener Arbeiten des Autors über die Beteiligung phosphorylierter Derivate bei der Bildung der Polynukleotide. Die daraus gewonnenen Schlußfolgerungen über die Struktur der Polynukleotide erfuhren eine Stütze durch die beim Abbau der Polynukleotide durch spezifische Phosphodiesterasen erzielten Ergebnisse. Es wurde ferner beobachtet, daß einfache Polymere leichter phosphoryliert werden als Mischungen verschiedener Präparate.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Munier, R. u. G. N. Cohen (Service de Biochimie Cellulaire, Institut Pasteur, Paris, Frankreich). **Einbau analoger Aminosäurestrukturen in bakterielle Proteine.** (Biochim. Biophys. Acta, **21**, 592–593, 1956.)

Im Verlaufe einer Untersuchung über die Wirkungsweise analoger Aminosäurestrukturen auf die Biosynthese von Proteinen ergaben sich eine Reihe von Gesichtspunkten, die beweisen, daß unter den Bedingungen, unter denen eine Inhibierung der Zellteilung eintritt, die Einführung analoger Aminosäurestrukturen sich nicht allein auswirkt, sondern auch Proteine entstehen können, die anomal hinsichtlich Struktur und Aktivität sind.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Van Kley, H. u. M. A. Stahmann (Department of Biochemistry, University of Wisconsin, Madison, Wisc., USA). **Elektrophorese von Polypeptidyl-Proteinen.** (J. Phys. Chem. **60**, 1200–1201, 1956.)

Die elektrophoretische Beweglichkeit von Rinder- und Kaninchenalbumin ändert sich durch die chemische Kombination dieser Proteine mit Polypeptiden von Leucin, Phenylalanin, Lysin und Glutaminsäure. Die Ergebnisse werden diskutiert, weiter wird auf die evtl. Anwendungsmöglichkeiten von Polypeptidyl-Proteinen für phys.-chemische Untersuchungen hingewiesen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Woodin, A. M. (M. R. C. Ophthalmological Unit, Institute of Ophthalmology, London, W.C. 1). **Gewinnung eines reinen Federkeratin-Monomeren.** (Biochem. J. **64**, 30p, 1956.)

Aus Lösungen von Harnstoff und reduzierenden Agenzien isoliertes Federkeratin, das danach mit Perameisensäure oxydiert wurde, ging in ein Cysteinsäurekeratin über, dessen Teilchengröße ziemlich einheitlich ist und das ein M. G. von 10000 besitzt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Kühn, K., U. Hofmann u. W. Graßmann (Eduard-Zintl-Institut der Technischen Hochschule, Darmstadt, und Max-Planck-Institut für Eiweiß- und Lederforschung, Regensburg). **Querstreifung und Perjodat-Silberurotropinreaktion bei verschiedenen Kollagenarten.** (Z. Naturforsch. **11b**, 581 bis 588, 1956.)

Bei Sehnen-, Haut- und Prokollagen, sowie bei Reticulin ließen sich nach Anfärben mit PWS 10 bis 13 Querstreifen pro Periode abbilden. Mit der Perjodat-Silberurotropin-Methode konnten bei reifem Kollagen aus Sehnen und Haut, sowie bei Prokollagen bis zu drei, bei Longspacing-Fibrillen bis zu sechs Silberquerstreifen pro Periode eingelagert werden. Die Auffassung, daß die Ablagerung des Silbers ausschließlich in den Dunkelteilen der Perioden erfolgt, scheint nicht hinreichend gesichert. Durch Einwirkung von Perjodatlösung während längerer Zeit, bis zu 50 Stunden, wurden die Fibrillen von Kollagen und Prokollagen nach und nach zerstört. Doch ließen sich auch die letzten noch intakten Fibrillenbruchstücke periodisch versilbern.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Hirs, C. H. W., W. H. Stein u. S. Moore (The Rockefeller Institute for Medical Research, New York 21, N. Y., USA). **Peptide, die durch Chymotrypsin-Hydrolyse aus mit Perameisensäure oxidierter Ribonuklease gewonnen wurden. Eine Teil-Strukturformel für das oxydierte Protein.** (J. Biol. Chem. **221**, 151–169, 1956.)

Oxydierte Ribonuklease wurde durch Chymotrypsin hydrolysiert und das entstehende Peptidgemisch an Ionenaustauschersäulen fraktioniert. Dabei konnten 18 Peptide mit Gehalt zwischen 3 und 27 Aminosäurenresten isoliert werden, die sämtlichst einer quantitativen Aminosäurenanalyse unterworfen wurden. Die so erhaltenen Daten gestatten die teilweise Aufstellung der Strukturformel für die oxydierte Ribonuklease.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Caputo, A. u. K. Dose (Chemische Abteilung des Max-Planck-Institutes für Biophysik, Frankfurt a. M., Forsthausstraße 70). **Primäre Einwirkung von Röntgenstrahlen auf Lysozym.** (Nature **178**, 209–210, 1956.)

Lysozym wurde in getrocknetem Zustande intensiver Röntgenbestrahlung ausgesetzt, und hierauf untersuchte man seine Hydrolysenprodukte mittels Hochspannungspapierelektrophorese. Dabei waren auf der basischen Seite des Diagrammes einige Fraktionen festzustellen, die schneller wanderten als die schnellste basische Aminosäure (Lysin), ferner zeigte bestrahltes Lysozym eine Abnahme des Lysingehaltes. Zwischen den neutralen Aminosäuren des bestrahlten Lysozyms trat wenigstens eine neue Verbindung auf. Interessant ist bei diesen Ergebnissen, daß offensichtlich bei der Bestrahlung einer proteinartigen Substanz wie Lysozym Aminosäuren eine komplizierte Umwandlung erfahren können, z. B. erfolgt Übergang u. a. in α-Ketosäuren und Laktone.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Wolf, W. J. u. D. R. Briggs (Department of Agricultural Biochemistry, University of Minnesota, St. Paul, Minn., USA). **Untersuchung des Einflusses von Neutralsalzen auf die Extraktion von Sojabohnen-Proteinen mit Hilfe der Ultrazentrifuge.** (Arch. Biochem. Biophys. **63**, 40–49, 1956.)

Bei der Untersuchung der durch Wasser extrahierbaren Proteine der Sojabohne in der Ultrazentrifuge waren 4 lösliche Fraktionen festzustellen, ebenso eine, bei der die neuerliche Auflösung nicht gelang. Die Analysen der durch verschiedene Konzentrationen an NaCl oder $CaCl_2$ extrahierten Proteine zeigten, daß die verminderte Extrahierbarkeit des Sojabohnenproteins bei Zwischenkonzentrationen der Salze primär auf die verminderte Löslichkeit zweier und der nicht mehr auflösbaren Fraktion zurückgeht.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Scholes, G., J. Weiss u. C. M. Wheeler (University of Durham, King's College, Newcastle upon Tyne, 1, England). **Bildung von Hydroperoxyden aus Nukleinsäuren bei der Einwirkung von Röntgenstrahlen in wäßrigen Systemen.** (Nature **178**, 157, 1956.)

Im Verlaufe von Untersuchungen der chemischen Wirkungen von Röntgenstrahlen in wäßrigen Lösungen konnten folgende Erkenntnisse gewonnen werden: Bei der Bestrahlung von verschiedenen Nukleaten (z. B. Thymus-Desoxyribonukleinsäure, Heferibonukleinsäure, einigen Ribonukleotiden und -nukleosiden, sowie der Purin- und Pyrimidinbasen) in Wasser treten in den 10 behandelten Lösungen organische Hydroperoxyde auf, die wahrscheinlich mit den Pyrimidinbasen assoziiert sind. Für die Entstehung von Hydroperoxyden aus solchen Verbindungen ist die Gegenwart von molekularem Sauerstoff erforderlich. (Dies steht in Übereinstimmung mit der Bildung organischer Hydroperoxyde, die über die Addition von molekularem Sauerstoff an das freie Radikal erfolgt.)

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Rowen, J. W. u. W. Ginoza (Department of Physiological Chemistry and Chemistry, University of California, Los Angeles, Calif., USA). **Länge der Teilcheneinheiten bei den Stämmen des Tabakmosaik-Virus.** (Biochim. Biophys. Acta **21**, 416 bis 425, 1956.)

8 TMV-Stämme wurden untersucht. Dabei ergab sich die Möglichkeit, bei duodispersen Präparaten die mittleren Teilchenlängen untereinander zu vergleichen. Bei sämtlichen 8 Stämmen lagen die Längen zwischen 3350 ± 250 Å, was ausgezeichnet mit kürzlich publizierten Werten in Übereinstimmung steht, die durch die Messung der elektrischen Doppelbrechung, bzw. elektronenmikroskopische Aufnahmen gewonnen waren. Die einzelnen Stämme besaßen deutlich verschiedene optische Faktoren, was unter dem Gesichtspunkt diskutiert wird, daß solche Unterschiede in den Brechungsindices durch Differenzen in den Reihenfolgen der Aminosäuren oder Nukleotide verursacht sein könnten.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Dodgson, K. S., B. Spencer u. K. Williams (Department of Biochemistry, University of Wales, Newport Road, Cardiff, England). **Untersuchungen an Sulfatasen.** (Biochem. J. **64**, 216–222, 1956.)

Untersucht wurde der Einfluß von Substituenten im Benzolring auf die Affinität zwischen Enzym und Substrat und auf die Hydrolysegeschwindigkeit von Phenylsulfat und Arylsulfatase. Die Affinität zwischen Enzym und Substrat und die maximale Hydrolysegeschwindigkeit erfuhren durch die Einführung von elektrophilen Substituenten eine Steigerung, während nukleophile Substituenten abschwächend wirkten. Ein möglicher Mechanismus für die Enzymreaktion wird diskutiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Buzzell, J. G. u. C. Tanford (Department of Chemistry, State University of Iowa, Iowa City, USA). **Der Einfluß von Ladung und Ionenstärke auf auf die Viskosität von Ribonuklease.** (J. Phys. Chem. **60**, 1204, 1956.)

Ribonuklease besitzt in der Nähe ihres isoionischen Punktes eine Eigen(= intrinsic)-Viskosität in Höhe von 3,30 cm^3/g, was einen der niedrigsten je in der Literatur für Proteine verzeichneten Wert darstellt und der auf sehr kompaktes Molekül hindeutet. Geht das Protein in den geladenen Zustand über, so steigt dabei die Eigenviskosität sehr wenig an und erreicht im p_H-Intervall zwischen 3,5 und 3,6 ihren maximalenWert. Dies deutet darauf hin, daß das Fermentmolekül bei der Ladungsaufnahme kaum Deformation erleidet.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Kratochvil, C. H. u. H. F. Deutsch (Department of Physiological Chemistry, University of Wisconsin, Madison, Wisc., USA). **Ein kristallines Makroglobulin aus menschlichem Serum.** (J. Biol. Chem. **222**, 31–37, 1956.)

Aus menschlichem Serum konnte ein Makroglobulin isoliert werden, das elektrophoretisch ziemlich einheitlich ist. Es besteht aus mindestens 5 molekularen Komponenten, von denen 3 den Hauptanteil liefern. Immunochemisch ist die Substanz deutlich heterogen und ihr Antigenkörper reagiert stark mit normalem menschlichem Serum.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Williamson, M. B. u. J. M. Passmann (Department of Biochemistry, Stritch School, Loyola University, Chicago, Ill., USA). **Die Aminosäurenfolge am N-Terminus des Pepsins.** (J. Biol. Chem. **222**, 151–157, 1956.)

Die N-terminale Reihenfolge am Pepsin wurde untersucht, wobei das Verfahren des schrittweisen Abbaues der Peptide unter Bildung von Phenylthiohydantoin und die Methode der Markierung der Aminosäurenendgruppen eines Proteins mit Dinitrofluorbenzol Anwendung fanden. Es ergab sich als terminale Folge: Leu-Gly-Asp-His-Glu.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Shore, V. G. u. A. B. Pardee (Virus Laboratory and the Department of Biochemistry, University of California, Berkeley, Cal., USA). **Energieübergang in konjugierten Proteinen und Nukleinsäuren.** (Arch. Biochem. Biophys. **62**, 355–368, 1956.)

Untersucht wurden die Wirkungsgrade der Energieübergänge zwischen Protein- oder Nukleinsäurepräparaten zu Farbstoffen in Komplexen mit 1-Dimethylaminonaphthalin-5-sulfonylchlorid. Die von der Nukleinsäure in Desoxyribonukleinsäure- und Ribonukleinsäure-Komplexen absorbierte Lichtenergie wurde nicht auf den Farbstoff übertragen. Jedoch bewirkte jedes Prolin-Farbstoff-Paar einen Beitrag des von den aromatischen Resten absorbierten Lichtes zur Fluoreszenz des

Farbstoffes. Verdünntes Natriumhydroxyd löscht die Fluoreszenz des Proteins und reduziert den Wirkungsgrad des Energieüberganges auf Null; während Harnstoff die Fluoreszenz nicht beeinflußt, jedoch trotzdem den Wirkungsgrad auf etwa die Hälfte verringert, verstärken ihn LiBr oder NaBr sogar. Das vom Nukleinsäureanteil des TM-Virus absorbierte Licht bewirkt anscheinend keine Fluoreszenz des Virus, was andeutet, daß kein Energieübergang von der Nukleinsäure zum Protein erfolgt. Der umgekehrte Prozeß findet wahrscheinlich nicht statt, da keine Löscheffekte durch die Nukleinsäure zu beobachten waren.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Bock, R. M. u. N.-S. Ling (Department of Biochemistry, University of Wisconsin, Madison, Wisc., USA) u. Morell, S. A. u. S. H. Lipton (Pabst Research Laboratories, Milwaukee, Wisc., USA). **Ultraviolett-Absorptionsspektren von Adenosin-5′-Triphosphat und zugehörigen 5′-Ribonukleotiden.** (Arch. Biochem. Biophys. **62**, 253–264, 1956.)

Krist. ATP mit 99% Reinheit konnte hergestellt werden, während die restlichen 1% von ADP gebildet waren, einer Verbindung mit ähnlichen spektralen Eigenschaften. Das M. G. der Probe wurde ermittelt durch Bestimmung von Salzform und Hydratationsgrad. Über die Bestimmung der molaren Absorptionsindices von ATP und AMP, sowie von extrem reinen Uridin-, Guanosin- und Cytidin-5′-Ribonukleotiden wird berichtet.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Greenberg, D. M., A. E. Bagot u. O. A. Roholt, Jr. (Department of Physiological Chemistry, University of California, School of Medicine, Berkeley, Cal., USA). **Leber-Arginase. III. Die Eigenschaften hochgereinigter Arginase.** (Arch. Biochem. Biophys. **62**, 446–453, 1956.)

Aus Pferdeleber wurde Arginase gewonnen, die eine Haupt- und eine Minderkomponente enthielt, wovon letztere bei der Elektrophorese bei $p_H = 7{,}35$ langsamer wanderte. Auch in der Ultrazentrifuge ergaben sich nur 2 Bestandteile. Das durchschnittliche M. G. wurde zu 138000 bestimmt. Durch Säulenchromotographie gelang die Ermittlung der Aminosäurenzusammensetzung der gereinigten Arginase. Die thermische Stabilität des Enzyms nahm in folgender Reihenfolge bei Gegenwart bestimmter zweiwertiger Ionen ab: $Mn^{**} > Ni^{++} > Co^{++}$. Zinkionen vermochten Arginase stark zu hemmen, während sich bei Cd kein Effekt zeigte.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Fraser, M. J., J. G. Kaplan u. J. H. Schulman (Department of Colloid Science, The University, Cambridge, England u. Physiology Department, Dalhousie University, Halifax N. S., Canada). **Aktivität von Katalase-Lipid-Komplexen an Öl/Wasser-Grenzflächen.** (Disc. Far. Soc. **20**, 44–55, 1956.)

Die Adsorption von Katalase an der Grenzfläche Öl/Wasser wurde als Funktion der Natur der Grenzfläche untersucht. Bei geeigneter Auswahl des Stabilisators gelingt es, dieses Protein in Form von Mono- und Mehrfachlagen zu adsorbieren, wobei das Enzym in allen Formen von voll-aktiv bis völlig inaktiv vorliegen kann. Die Enzymaktivität läßt sich in Beziehung setzen zum Entfaltungsgrad des Proteins, der von der Grenzflächenenergie, Ladung von Protein und Grenzfläche, p_H-Wert, Spezifität der polaren Gruppe, Verhältnis der hydrophoben zu den hydrophilen Gruppen und sterischen Faktoren abhängig ist. Nimmt man an, daß der Entfaltungsprozeß nicht vollständig verlief, so führt die Resorption des Enzyms von der Grenzfläche durch Ladungsumkehr oder Verdrängung durch ein chemisches Agens zur vollständigen Wiedergewinnung der Aktivität.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Baldwin, R. L., L. J. Gosting, J. W. Williams u. R. A. Alberty (Departments of Biochemistry Dairy and Food Industries, and Chemistry, University of Wisconsin, Madison, Wis., USA). **Transportprozesse und die Heterogenität von Proteinen.** (Disc. Far. Soc. **20**, 13–24, 1956.)

Im Rahmen eines Übersichtsreferates, das solche Methoden behandelt, die Transporterscheinungen betreffen und hauptsächlich zur Beschreibung der Substanzheterogenität von Proteinmolekülen dienen, nämlich Diffusion, Elektrophorese und Sedimentation, wird eine quantitative Erfassung der Heterogenität von Enzymen und anderen Proteinen durch die Analyse der Grenzlinienngradientenkurven und ihrer zeitlichen Abhängigkeit beschrieben.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

McDonald, C. E. u. A. K. Balls (Department of Biochemistry, Purdue University, Lafayette, Ia., USA). **Transesterifizierungsreaktionen, die durch Chymotrypsin katalysiert werden.** (J. Biol. Chem. **221**, 993–1003, 1956.)

Es ließ sich zeigen, daß Chymotrypsin den Übergang einer Acetylengruppe von Nitrophenylacetat zu aliphatischen Alkoholen geringen Molekulargewichts katalysiert, wobei das Enzym bestimmte Typen von Alkoholen merklich bevorzugt. L-Tyrosinbutylester bewährte sich als gutes Substrat für Chymotrypsin, während Methyl- und *n*-Butylacetat versagten. Demnach nimmt das Enzym anscheinend bei der Bildung einiger Ester teil, die es nicht mit meßbarer Geschwindigkeit spalten kann.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Gladner, J. A. u. K. Laki (National Institute of Arthritis and Metabolic Diseases, National Institute of Health, Public Health Service, US-Department of Health, Education and Welfare, Bethesda, Md., USA). **Die Thrombin- Inhibierung durch Diisopropyl-Phosphorofluoridat.** (Arch. Biochem. Biophys. **62**, 501–503, 1956.)

Es gelang, auf experimentellem Wege weitere Hinweise dafür zu liefern, daß Thrombin, das „Gerinnungs-Enzym" des Blutes, zur Gruppe der proteolytischen Enzyme gehört. Das Reagens Diisopropylphosphorofluoridat ist ein starker Inhibitor für Thrombin. Jedoch gelingt durch Hydroxylamin eine partielle Reaktivierung des inhibierten Enzyms.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Bjorklund, R. u. S. Katz (Donner Laboratory of Medical Physics and the Virus Laboratory, University of California, Berkeley, Cal., USA). **Das Molekulargewicht und die Dimensionen einiger menschlicher Serum-Lipoproteine.** (J. Amer. Chem. Soc. **78**, 2122–2126, 1956.)

Drei Fraktionen von Lipoproteinen aus menschlichem Serum wurden nach der Lichtstreuungsmethode und mit der Ultrazentrifuge (Bestimmung der Sedimentationsgeschwindigkeit) untersucht. Bei $p_H = 6{,}7$ betrugen die Molekulargewichte $2{,}77 \times 10^6$, $2{,}80 \times 10^6$ und $3{,}08 \times 10^6$ für die Fraktionen mit den Flotationskonstanten 5,9 bzw. 6,4

und 8,1 Svedberg. Die verfügbaren Daten werden am besten durch die Annahme ellipsenförmiger Moleküle erfüllt, die kleine Achsenverhältnisse besitzen. Ein kugelförmiges Teilchenmodell paßt schlechter, während stäbchen- und knäuelförmige Molekeln völlig ausscheiden.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Hughes, T. R. u. I. M. Klotz (Chemical Laboratory of Northwestern University, Evanston, Ill., USA). **Beteiligung von Metallen an der Bindung kleiner Moleküle durch Proteine: Einfluß hydrolytischer Gleichgewichte des Metalles.** (J. Amer. Chem. Soc. **78**, 2109–2117, 1956.)

Im p_H-Intervall zwischen 6 und 8 wurde das Ausmaß der Bildung des ternären Komplexes Protein-Zn-kleines Molekül (I) mit Hilfe der Gleichgewichtsdialyse untersucht. Zusammen mit Bestimmungen des Umfanges der Bindung des Zn-Ions (M) und des kleinen Moleküls (A) allein, gestatten diese Daten die Berechnung der Bindungskonstanten k_{MA} für die Anordnung A an M am Protein als Funktion des p_H-Wertes. Im alkalischen Bereich erfährt k_{MA} eine sprunghafte Änderung, was auf Wechselwirkung zwischen den Hydroxylionen und dem ternären Komplex (I) hindeutet. Auch beim Ersatz von Zn durch andere zweiwertige Metallionen ergab sich die gleiche Beobachtung. Dieser Befund deutet an, daß die Hydroxylierung eine wesentliche Rolle dabei spielt, ob ein proteingebundenes Metallion mit einem kleinen Molekül weiter in Wechselwirkung treten kann.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Crespi, H. L., R. A. Uphaus u. J. J. Katz (Argonne National Laboratory, Lemont, Ill., USA). **Das Verhalten einiger Proteine in nicht-wäßrigen Lösungsmitteln in der Ultrazentrifuge.** (J. Phys. Chem. **60**, 1190–1192, 1956.)

In Trifluoressigsäure und in Gemischen aus Trifluoressigsäure und Diäthyläther aufgelöste Proteine lassen sich nach den gleichen Standard-Methoden untersuchen, die sich auf wäßrige Lösungen anwenden lassen. Die Sedimentationskonstanten und die durch Lichtstreuung bestimmten Molekulargewichte für verschiedene nichtwäßrige Lösungen einer Reihe von Proteinen werden angegeben.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Claesson, St. u. I. Moring (Institute of Physical Chemistry of the University of Uppsala, Schweden). **Der Einfluß des ultravioletten Lichtes (λ = 2537 Å) auf Hämocyanin aus Helix Pomatia und Rinderserum-Albumin, untersucht durch die Änderungen im UV-Spektrum und Sedimentationsverhalten.** (Ark. Kemi **10**, 1–102, 1956.)

Ziel der Arbeit war die Untersuchung der Änderungen in Lichtabsorption und Molekülzustand bei Hämocyanin aus Helix Pomatia und Rinderserum-Albumin durch die Einwirkung ultravioletter Strahlen (λ = 2537 Å). Dabei war ein deutlicher Einfluß von Lichtstreuung auf die UV-Spektren dieser Proteine festzustellen. Die mathematischen Ausdrücke für die Berechnung der Quantenausbeute unter den verschiedensten experimentellen Voraussetzungen werden angegeben und die Auswirkungen von Sekundärreaktionen hierauf werden diskutiert. Aus den Experimenten mit bestrahltem Hämocyanin geht hervor, daß für ungespaltene Moleküle in bestrahlten Lösungen die Sedimentationskonstante den gleichen Wert hat wie in unbestrahlten. Der bei intensiver Bestrahlung zu beobachtende Spaltungsmechanismus wird diskutiert. Demnach tritt zunächst eine Aufspaltung schwacher Bindungen ein, der eine intramolekulare Umgruppierung und Aggregation folgt. In stabilen Systemen, z. B. bei geringen Elektrolytkonzentrationen und in der Nähe des isoelektrischen Punktes, waren ebenfalls Aggregationsreaktionen festzustellen, ebenso in sämtlichen Systemen, die lange genug bestrahlt wurden. Bei Rinderserum-Albumin waren analoge Ergebnisse festzustellen. Aggregation erfolgt hier anscheinend durch die Reaktion eines „aktivierten" mit einem nativen Molekül. Dieser Reaktionsmechanismus ist offenbar temperaturunabhängig und verläuft sehr schnell. Daneben können aber noch weitere Aggregationsreaktionen ablaufen. So findet die zunehmende Aggregation eine Erklärung, die bei bestrahlten Lösungen in der Nähe des I. P. und bei Verringerung der Koagulationstemperatur eintritt. Es konnte nicht geklärt werden, ob bei der Aufspaltung der Moleküle unter dem Einfluß der UV-Bestrahlung die Peptidbildung beteiligt ist.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Schulzen, H. (Chem.-Techn. Zentrale Herbert G. Scharf, Wiesbaden). **Über die chemische Natur der Alginsäuren.** (Melliand Text. Ber. **37**, 1087 bis 1093, 1956.)

Es wird über eine russische Arbeit (W. A. Jewtuschenko) berichtet. Die Übersetzung scheint Schwierigkeiten gemacht zu haben (es wird „Oxydierung" und „Ansäuerung" in Parallele gesetzt und von „komplizierten Äthern" und „schweren Säuren" gesprochen; gemeint sind wohl starke Säuren?). Es wird die Frage behandelt, wodurch sich lösliche Alginsäure von der ausgefällten Alginsäure unterscheidet und ob bei letzterer Laktonbzw. Anhydridbildung eingetreten ist; es scheint teilweise Anhydridbildung einzutreten.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Schwarz, H. P., R. Childs, L. Dreisbach u. S. V. Mastrangelo (Division of Biochemistry, Philadelphia General Hospital, Philadelphia, Penns.) **Quantitative Infrarot-Spektroskopie der Desoxyribonucleinsäure im Mikrogrammbereich.** (Science **123**, 328–329, 1956.)

Die Desoxyribonucleinsäure wird in festem Kaliumbromid suspendiert und infrarotspektroskopisch untersucht: Hierzu wird eine wäßrige Desoxyribonucleinsäurelösung schnell eingefroren und dann der Gefriertrocknung unterworfen. 50 mg der Trockensubstanz werden nun im Vacuum unter 600 Atü zu Scheibchen von 1 mm Dicke gepreßt. Diese Probe wird dann in einem Infrarot-Spektrometer mit einem „Strahlenkondensor"-System untersucht. Die 8.1 μ, 9.80 μ und 10.30 μ Banden können zur quantitativen Bestimmung herangezogen werden. In allen drei Fällen ist das Lambert-Beersche Gesetz erfüllt. Dies selbst bei niedrigen Konzentrationen. Der Fehler liegt im Durchschnitt bei $\pm$ 3%.

W. Stamm (Basel)

Heyns, K. und G. Wolff (Chem. Institut der Universität Würzburg). **Über Proteine und deren Abbauprodukte. 12. Mitteilung: Die p_H-Abhängigkeit der Reaktion der ε-Aminogruppen des Lysins mit DNFB in der Gelatine.** (Z. physiol. Chem. **304**, 200–206, 1956.) (6½ S.)

Da die Bedingungen der Umsetzung mit DNFB in hydrogencarbonat-alkalischer Lösung, besonders

im Hinblick auf die Reaktion der ε-Aminogruppe des Lysins, noch nicht bekannt sind, wurde vorerst die p_H-Abhängigkeit der Reaktion an Gelatinepräparaten untersucht. Es zeigte sich hierbei, daß geringe Hydrocarbonatzusätze nicht ausreichen, um den p_H-Wert konstant zu halten; man erreicht die Konstanz, wenn man die Zusätze erhöht. Unter letzteren Bedingungen steigt dann auch die Reaktivität der Lysinreste. Eine vollständige Reaktion der Lysinreste wird erreicht, wenn sich unter der Reaktion das p_H nicht mehr verändert. Neben Gelatinepräparaten, bei denen alles Lysin erfaßt werden konnte, findet man auch immer wieder solche, bei denen nur ca. $^2/_3$ zur Umsetzung kamen. Erhöht man dann das p_H des Milieus auf 8,5 bis 8,6, so kann alles Lysin bestimmt werden. Bei diesem p_H werden noch keine Peptidbindungen angegriffen. Als Ursache für die p_H-Abhängigkeit kommen in Frage: 1. Eine mit dem p_H-Anstieg zunehmende Entfaltung der Peptidkette, 2. Desaggregation größerer Molekülverbände und 3. Hydrolyse labiler, salzartiger Bindungen der ε-Aminogruppe des Lysins mit anderen funktionellen Gruppen.

W. Stamm (Basel)

Todd, A., Cambridge, England. **Nucleinsäuren.** (Makromol. Chemie **20**, 87, 1956.) (14 S.)

Vortrag auf dem Symposion für makromolekulare Chemie in Zürich 1955. Es wird über den heutigen Stand der Kenntnisse über die Nucleinsäuren berichtet. Zuerst erfolgt eine Besprechung der Nucleosid- und Nucleinsäurestruktur der Ribonucleinsäuren und Desoxyribonucleinsäuren. Einzelne Untersuchungsmethoden auf diesem Forschungsgebiet werden ausführlich erläutert. Auch die neuesten Ergebnisse darüber, daß es nicht nur 4 Nucleotide gibt, sondern 4 Nucleotidpaare, die struktur-isomer verwandt sind, werden angeführt. Die hierher gehörigen Probleme werden diskutiert. Dann wird die gesamte Struktur des Makromoleküls besprochen. Dies ist wichtig im Hinblick auf die biologische Funktion desselben. Die Desoxyribonucleinsäure wird heute als eine Doppelspirale angesehen, bei welcher zwei Spiralketten um eine gemeinsame Achse geschraubt sind. Diese Schraube ist rechts-gängig. Ihre chemischen Gruppen strekken sich aber nach entgegengesetzten Richtungen aus: Die Purin- und Pyrimidinbasen liegen auf der Innenseite und die Phosphatgruppen auf der Außenseite. Viele Autoren sehen in dieser Struktur den Mechanismus, der die Vererbbarkeit von Eigenschaften möglich macht. W. Stamm (Basel)

Rabinowitz, J. L., T. Sall, J. N. Bierly, Jr. u. O. Oleksyshyn (Radioisotope Service, Veterans Administration Hospital, Philadelphia, Penn., USA). **Einfluß von Kohlenstoffisotopen auf Enzym-Systeme. I. Biochemische Untersuchung mit Urease.** (Arch. Biochem. Biophys. **63**, 437–445, 1956.)

Es ließ sich zeigen, daß das Harnstoff-Urease-System schneller Harnstoff-C^{12} als Harnstoff-C^{14} zu hydrolisieren vermag, ohne Rücksicht auf die Konzentration des markierten Präparates. Im Durchschnitt wurde bei verschiedenen Versuchen ein maximaler Effekt von der Größenordnung $10 \pm 2\%$ bei 37° C beobachtet. Unter den beschriebenen experimentellen Bedingungen wiedergewonnene Urease läßt die Wahrscheinlichkeit ausscheiden, daß Harnstoff oder ein Kohlenstoff-Fragment in das Enzym eingebaut wurde.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Coleman, J. u. H. Edelhoch (Department of Pathology and Oncology, University of Kansas Medical School, Kansas City, Kansas, USA). **Makromolekulare Wechselwirkungen: Proteine und Nukleinsäuren.** (Arch. Biochem. Biophys. **63**, 382 bis 393, 1956.)

Durch RNS ist eine ziemliche Umkehr der Folgen der elektrostatischen Wechselwirkung zwischen RNS-ase und DNS oder anderen Polyelektrolyten möglich. Ist diese Umkehr vollständig, was sich durch Verschwinden der Trübung anzeigt, so ist die RNS-ase-Aktivität unvermindert. Werden durch die Wechselwirkung zwischen Protein und Nukleinsäure keine spezifischen enzymatischen Kräfte mit herangezogen, wie z. B. mit Cytochrom *c*, so ist nur geringe Auswirkung auf den Grad der Kombination mit DNS durch RNS zu beobachten, obwohl die Geschwindigkeit der Kombination von der RNS-Konzentration abhängt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Henglein, F. A. u. K. Scheinost (Institut für Chemische Technik der T. H. Karlsruhe). **Substituierte Silylderivate des Pektins und der Glukose.** (Makromol. Chemie **21**, 59–73, 1956.)

Die vollständige Substitution der aktiven Wasserstoffatome des Pektins kann durch Umsetzung mit Siliziumtetrachlorid und Alkyl- und Arylchlorsilanen erreicht werden. Das vermutete Reaktionsschema und die im Gegensatz zur bisherigen Auffassung nur katalytische Rolle des Pyridins werden diskutiert, und die chemischen und physikalischen Eigenschaften der erhaltenen Verbindungen werden beschrieben. Zur Übertragung der untersuchten Reaktionen auf Monosaccharide wurde *D*-Glukose verwandt. Für die Konstitution der entstandenen Penta-(Trimethylsilyl)-*D*-Glukose ist auf Grund des Ultrarotspektrums die azyklische Form anzunehmen. J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Elliot, A. u. B. Malcolm (Research Laboratory, Courtaulds, Ltd., Maidenhead, Berks, England). **Die Konfiguration von Seidenfibroin und synthetischen Polypeptiden.** (Biochim. Biophys. Acta **21**, 466–471, 1956.)

Die Infrarotspektren einer Reihe verschiedener Seidenarten wurden mit solchen von synthetischen Polypeptiden verglichen, die aus *L*-Alanin und Glykokoll hergestellt waren. Dabei wurde festgestellt, daß die molekulare Konfiguration von der Zusammensetzung von Ausgangssubstanz und Lösungsmittel abhängig ist, wie sie bei der Herstellung der Präparate Verwendung fanden. Die Ergebnisse werden im Hinblick auf die Konfiguration der Moleküle in Lösung diskutiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Korman, S. u. H. T. Clarke (Department of Biochemistry, College of Physicians and Surgeons, Columbia University, New York, N. Y., USA). **Carboxymethyl-Proteine.** (J. Biol. Chem. **221**, 133 bis 141, 1956.)

Bei $p_H = 9{,}0$ reagiert Rinderserumalbumin mit Bromacetat. Bei den Reaktionsprodukten sitzen die eingebauten Carboxymethylgruppen an den Amino-, phenolischen und Imidazolgruppen, während kein Abbau des Proteins durch die Einwirkung des Bromacetats zu beobachten ist. Das carboxymethylierte Protein ist bei $p_H = 2{,}0$ unlöslich in Wasser, löst sich jedoch bei $p_H = 5{,}0$ und darüber. Weiter läßt es sich nicht durch Wärme koagulieren und ähnelt hinsichtlich der verstärkten chemischen

Angreifbarkeit seiner Disulfid- und Imidazolgruppen denaturiertem Protein. Wahrscheinlich bietet die Carboxymethylierung eine Möglichkeit zur Bestimmung und Identifizierung von endständigen α-Aminogruppen in Proteinen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Koshland, D. E., Jr. u. S. S. Springhorn (Department of Biology, Brookhaven National Laboratory, Upton, N. Y., USA). **Mechanismus der Wirkung von 5′-Nucleotidase.** (J. Biol. Chem. **123**, 469–476, 1956.)

Während der Hydrolyse von Adenosin-5-Phosphat in H_2O^{18} wurde die Aufspaltung der Bindung als Folge der Wirkung von 5′-Nucleotidase untersucht. Die Gegenwart einer stöchiometrischen Menge von 0^{18} im gebildeten anorganischen Phosphat verträgt sich mit dem Austauschmechanismus, der beim Angriff auf das Phosphatatom eintritt. Die Austausch-Experimente lassen erkennen, daß der Enzym-Zwischenkörper nur eine sehr kurze Lebensdauer im Hinblick auf die Zersetzungsprodukte besitzen kann

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Epstein, S. I., P. Doty u. W. C. Boyd (Department of Chemistry, Harvard University, Cambridge, Mass. u. School of Medicine, Boston University, Boston, Mass., USA). **Eine thermodynamische Untersuchung der Hapten-Antikörper-Assoziation.** (J. Amer. Chem. Soc., **78**, 3306–3315, 1956.)

Die Lichtstreuungsmethode und die Theorie der Polykondensationsgleichgewichte wurden zur Bestimmung der Thermodynamik der Assoziation in Lösung einer Reihe divalenter Haptene mit reinen Präparaten von Kaninchen-antiarsanilantikörpern herangezogen. Die Antikörperpartikeln werden durch solche Haptene miteinander verknüpft, die zwei Arsanilsäuregruppen enthalten, jedoch überschreitet der gewichtsdurchschnittliche Assoziationsgrad kaum den Betrag 2. Die Assoziation ist reversibel, und ihr Ausmaß wird durch eine innere Gleichgewichtskonstante klar beherrscht, die für die Haptengruppe und die Antikörperseite charakteristisch ist. Die Meßergebnisse lassen das Freiwerden einer Anzahl von Wassermolekeln aus Hapten- und Antikörperpartikeln beim Aufbau der Bindung vermuten.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Done, J. u. P. R. Payne (Human Nutrition Research Unit, Med. Res. Council Lab., Holly Hill, Hampstead, London, N.W. 3). **Untersuchung von Ratten-Serumalbumin, das durch Tritium-markiertes Leucin gekennzeichnet war.** (Biochem. J. **64**, 266–274, 1956.)

Durch Fütterung von Ratten mit markiertem Leucin wurde radioaktiv gekennzeichnetes Albumin gewonnen. Das Abklingen der Aktivität bei der Hydrolyse dieses Proteins wurde untersucht. Es wird angegeben, daß die Aktivität des mit Tritium markierten und in der beschriebenen Weise angegriffenen Albumins noch in Verdünnungen von etwa 10^9 meßbar ist.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Inaoka, M. u. H. Soda (Department of Agricultural Chemistry, Faculty of Agriculture, Ehime University, Japan). **Kristallisierte Xylanase.** (Nature **178**, 202–203, 1956.)

Aus Bacillus sp. konnte von den Autoren ein Enzym isoliert werden, das Xylan zu Xylobiose, Xylotriose und Oligosacchariden mit höherem Xylose-Gehalt hydrolysierte, bei dem aber keine D-Xylose-Produktion festzustellen war. Durch die Gegenwart von Ca^{++} und Mn^{++} war Aktivierung des Enzyms möglich.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Thomas, Ch. A., Jr. (Gibbs Laboratory, Department of Chemistry, Harvard University, Cambridge, Mass. u. The Lilly Research Laboratories, Indianapolis, Ind., USA). **Der enzymatische Abbau der Desoxyribonukleinsäure.** (J. Amer. Chem. Soc. **78**, 1861–1869, 1956.)

Der enzymatische Abbau von Desoxyribonukleinsäure wurde durch eine kontinuierliche Titrationsmethode und gleichzeitig durch Messung von Lichtstreuung und Viskosität verfolgt. Die Ergebnisse deuten an, daß das Molekül aus 2 Polynukleotid-Strängen besteht und das Enzym Phosphorester-Bindungen spaltet. 2 einander benachbarte Paare von Wasserstoffbrücken stellen bei 25° die maximale Anzahl dar, die 2 zusammengehörige Bruchstücke nicht mehr zusammenzuhalten vermag. Einige strukturelle Folgerungen aus den experimentellen Beobachtungen, soweit sie die Doppel-Helix betreffen, werden diskutiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Thomas, Ch. A., Jr. u. P. Doty (Gibbs Laboratory, Department of Chemistry, Harvard University, Cambridge, Mass., USA). **Der milde Säureabbau der Desoxyribonukleinsäure.** (J. Amer. Chem. Soc. **78**, 1854–1860, 1956.)

Molekulargewicht und Teilchengröße von Desoxyribonukleinsäure wurden durch Lichtstreuungsmessungen, ferner die Eigen-(= intrinsic-)Viskosität und die Bildungsgeschwindigkeit dialysierbarer Bruchstücke als Funktion der Zeit bestimmt. Dabei wurde festgestellt, daß bei der Erniedrigung des p_H-Wertes auf 2,6 ein schrittweiser Abbau von 3 Bindungstypen stattfindet. Die Phosphoester-Bindungen werden mit der Geschwindigkeit von etwa einer Bindung pro DNS-Molekül innerhalb von 10 Stunden gelöst, während die Purine mit einer etwa 200mal größeren Geschwindigkeit in Freiheit gesetzt werden. Es fanden sich Hinweise dafür, daß während der 1. Abbaustufe die ursprünglichen zwei Polynukleotidketten des nativen Moleküls noch an wenigen Stellen durch restliche Wasserstoffbindungen oder Gegenden extensiver Kettenverknäuelung zusammengehalten werden, die schließlich ebenfalls gespalten werden.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Mundry, K.-W. u. F. Schneider (Inst. f. landwirtschaftl. Technologie und Zuckerindustrie an der Technischen Hochschule, Braunschweig). **Zentrifugierung fadenförmiger Partikel in einem Dichtegradienten. Die Abtrennung des Vergilbungsvirus der Rüben aus Blatthomogenisaten.** (Z. Naturforsch. **11b**, 573–578, 1956.)

Dichtegradienten-Zentrifugierung in Rohrzuckerlösungen erwies sich als zweckmäßigste Methode zur Abtrennung von Zuckerrüben-Vergilbungsvirus von den normalen Bestandteilen eines Blatthomogenisates. Dabei verlor der Virus praktisch nichts von seiner serologischen Aktivität und nur wenig an Infektivität. Da die Dichtegradienten-Zentrifugierung kompakte Sedimente verhindert, ist sie anscheinend stets zur Isolierung von fadenförmigen Teilchen geeignet.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Tabachnik, I. I. A. (Research Division, Schering Corp., Bloomfield, N. J., USA). **Eine spektralphotometrische Schnellbestimmung gereinigter Cholinesterase.** (Biochim. Biophys. Acta **21**, 580–581, 1956.)

Neuerdings werden Thiocholinester als Substrate zur Lokalisierung und Bewertung von Cholinesterasen verwendet. Diese besitzen eine charakteristische UV-Absorptionsbande. Auf dieser Grundlage wurde eine spektralphotometrische Schnellbestimmungsmethode für Cholinesterasen entwickelt. Sie erwies sich als brauchbar zur Ermittlung der Anti-Cholinesterasen-Aktivität verschiedener Verbindungen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Hill, T. L. (The Naval Medical Research Institute, Bethesda, Maryland, USA). **Über inter- und intramolekulare Wechselwirkungen zwischen unabhängigen Paaren von Bindungsflächen in Proteinen und anderen Molekülen.** (J. Amer. Chem. Soc. **78**, 3330–3336, 1956.)

Die Vermutung von Kirkwood und Shumaker, daß zueinander passende Stellungen von dissoziierbaren Gruppen zweier verschiedener Proteinmoleküle zu einer beträchtlichen intermolekularen Anziehungskraft führen können, wurde an zwei Modellen nachgeprüft. Demnach scheint die Theorie von Kirkwood-Shumaker vielen Fällen gerecht zu werden. Weiter werden folgende Punkte diskutiert: (1) das inter- oder intramolekulare Potential der im Durchschnitt zwischen zwei Gruppen auftretenden Kraft, deren Ladungen nicht permanent sind, sondern wegen der Bindungsgleichgewichte mit Ionen in der Lösung schwanken; und (2) der Einfluß von Paaren aufeinanderwirkender Gruppen auf die Titrationskurven von Proteinen und anderen Molekeln.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Shooter, K. V. u. J. A. V. Butler (Chester Beatty Research Institute, Institute of Cancer Research, Royal Cancer Hospital, Fulham Road, London, S.W. 3, England). **Sedimentation von Desoxyribonukleinsäure bei geringen Konzentrationen.** (Trans. Far. Soc. **52**, 734–742, 1956.)

Mit der Spinco-Ultrazentrifuge wurden an Desoxyribonukleinsäurelösungen Sedimentationsversuche bei Konzentrationen bis herunter zu 0,001% durchgeführt, wobei ein UV-Absorptionssystem Verwendung fand. Die Verteilung der Sedimentationskonstanten von 5 verschiedenen DNS-Proben aus Kälberthymus bei unendlicher Verdünnung überstreicht ein weites Intervall, nämlich von 12 S bis über 40 S. Dieses Ergebnis verträgt sich nicht mit der Annahme, daß das DNS-Molekül aus einem starren Stäbchen mit konstantem Durchmesser oder einem flexiblen Knäuel bestehe, sondern läßt vermuten, daß die Heterogenität – wenigstens teilweise – durch Unterschiede in Gestalt und Masse bedingt ist.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Oosterbaan, R. A., H. S. Jansz u. J. A. Cohen (Medical Biological Laboratory of the National Defense Research Council T. N. O., Rijswijk, Niederlande). **Die chemische Struktur der reaktiven Gruppe der Esterasen.** (Biochim. Biophys. Acta **20**, 402–403, 1956.)

Eine Reihe von Esterasen können mit radioaktivem Diisopropylphosphofluoridat Diisopropylphosphorylproteine bilden. Über Versuche in dieser Richtung wird berichtet, wobei eine neue Isolationstechnik entwickelt werden konnte. Die erzielten Ergebnisse werden hinsichtlich ihrer Bedeutung für die Struktur dieser Fermentklasse diskutiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Ball, E. G., J. P. Revel u. O. Cooper (Department of Biological Chemistry, Harvard Medical School, Boston, Mass. USA). **Quantitative Bestimmung der γ-Glutamyl-Transpeptidase-Aktivität.** (J. Biol. Chem. **221**, 895–908, 1956.)

Eine manometrische Methode zur Verfolgung der Beteiligung von Glutathion an durch γ-Glutamyl-Transpeptidase katalysierter Reaktion wird beschrieben; diese beruht auf der CO-Aufnahme, die bei Gegenwart von Eisen-II-Salzen durch das freigesetzte Cysteinylglycin erfolgt. Die Form der p_H-Kurve für die Transpeptidation ändert sich mit dem pK-Wert der Aminogruppe des γ-Glutamylacceptors in solcher Weise, daß dadurch eine Beteiligung der ungebundenen Form an der Reaktion angedeutet wird.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Green, N. M. (Department of Biochemistry, University, Sheffield 10, England). **Einwirkung von Pepsin auf synthetische Substrate.** (Nature **178**, 145–146, 1956.)

Die bei der Hydrolyse bestimmter synthetischer Substrate (z. B. Acetyl-L-phenylalanyl-L-tyrosin) durch Pepsin beobachtete Kinetik 1. Ordnung läßt sich nach Green nicht durch die sehr langsame Freigabe des Sekundärproduktes erklären. Durch weitere Hydrolyseuntersuchungen an Acetyl-L-Phenylalanyl-L-tyrosin durch Pepsin konnte bestätigt werden, daß die früher von Baker gezogenen theoretischen Schlußfolgerungen nicht korrekt waren. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Carr, Ch. W. (Department of Physiological Chemistry Medical School, University of Minnesota, Minneapolis, Minn., USA). **Untersuchungen über die Bindung kleiner Ionen in Proteinlösungen unter Verwendung von Membranelektroden. VI. Die Bindung von Natrium- und Kaliumionen verschiedener Proteine.** (Arch. Biochem. Biophys. **62**, 476–484, 1956.)

Unter Verwendung von Collodium-Membranelektroden wurde die Bindung von Natrium und Kalium mit 14 verschiedenen Proteinen bestimmt. Viele dieser Proteine zeigen keine merkliche Wechselwirkung mit diesen Ionen bei $p_H = 7{,}0$. Anders liegen die Verhältnisse dagegen bei Pepsin, β-Lactoglobulin, Zein und 3 Plasma-Proteinfraktionen, die bei $p_H = 7{,}5$ beträchtliche Mengen an Natrium und Kalium binden.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Cox, R. A., A. S. Jones, G. E. Marsh u. A. R. Peacocke (Chemistry Department, University of Birmingham, England). **Über Wasserstoffbindung und Verzweigung in einer Ribonukleinsäure aus Bakterien.** (Biochim. Biophys. Acta **21**, 576–577, 1956.)

Beschreibung einer Methodik zum Nachweise von Wasserstoffbrücken in Ribonukleinsäure, wobei solche Bedingungen ausgeschaltet werden, die eine Lösung derartiger Bindungen bewirken bzw. enzymatischen Abbau. Es ließ sich nachweisen, daß bei den untersuchten RNS-Präparaten kaum Seitenketten auftreten, die in sekundären Phosphorylgruppen enden. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Davison, P. F. u. J. A. V. Butler (Chester Beatty Research Institute, Institute of Cancer Research, Royal Cancer Hospital, London, England). **Chemische Zusammensetzung des Nukleoproteins aus Kälberthymus.** (Biochim. Biophys. Acta **21**, 568–573, 1956.)

Die Anteile von Arginin und Lysin im Verhältnis zum Phosphor wurden bei einer Reihe von DNP-Präparaten aus Thymusdrüsen verschiedener Herkunft untersucht. Diese Verhältnisse blieben nach der Dialyse konstant, was eher für ein definiertes Nukleoproteinmolekül spricht als für eine lockere Gemeinschaft aus Histon und DNS. Die Gesamtmenge an basischen Aminosäuren (einschließlich Histin) genügt nur, um etwa 90% der Gesamtmenge an Phosphat zu neutralisieren.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Lawley, P. D. (Chester Beatty Research Institute, Institute of Cancer Research, Royal Cancer Hospital, London, England). **Wechselwirkungsuntersuchungen mit DNS. III. Der Einfluß von Änderungen der Natriumionenkonzentration, von p_H-Wert und Temperatur auf das Ultraviolett-Absorptionsspektrum von Natrium-Thymonukleat.** (Biochim. Biophys. Acta **21**, 481–488, 1956.)

Die Änderungen von $\Sigma_{(p)260\,m\mu}$ und in den Verhältnissen $\Sigma_{280\,m\mu}/\Sigma_{260\,m\mu}$ sowie $\Sigma_{230\,m\mu}/\Sigma_{260\,m\mu}$ werden für DNS aus Kälberthymus in Abhängigkeit von Änderungen der Temperatur, Konzentration der Na-Ionen und des p_H-Wertes aufgetragen. Die Titration von DNS mit Säure wurde bei verschiedenen Konzentrationen der Na^+ (ebenso im Falle von denaturierter DNS) spektralphotometrisch verfolgt, wobei der Anstieg im Verhältnis $\Sigma_{280\,m\mu}/\Sigma_{260\,m\mu}$ als Maß für den Grad der Titration der basischen Gruppen der Purin- oder Pyrimidinringe (hauptsächlich von Cytosin) betrachtet wird. Die Änderungen des DNS-Spektruns werden bestimmten Strukturbedingungen zugeordnet.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Green, D. W., A. C. T. North u. R. Aschaffenburg (Davy-Faraday Laboratory, The Royal Institution, London, England u. Chemistry Department, National Institute for Research in Dairying, University of Reading, England). **Kristallstruktur von β-Lactoglobulinen aus Kuhmilch.** (Biochim. Biophys. Acta **21**, 583–585, 1956).

Die kristallographischen Konstanten für β_1- und β_2-Lactoglobulinpräparate wurden bestimmt. Dabei ergab es sich, daß β_1 und β_2 nahezu identisch sind und sich wahrscheinlich nur in einigen Aminosäuren an wenigen Stellen innerhalb des Moleküles unterscheiden.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Rieser, P. u. R. J. Rutman (Department of General Physiology, Zoological Laboratory, University of Pennsylvania, Philadelphia 4, Pa.). **Strahlungsinduzierte Änderungen in der Reaktivität von Rinder-Fibrinogen.** (Nature **178**, 257–258, 1956.)

Aus den durchgeführten Untersuchungen über die direkte Bestrahlung von Fibrinogenlösungen mit geringen Intensitäten geht hervor, daß der durch die Strahlung hervorgerufene Verlust in der Klumpfähigkeit nicht einfach zu einer Inaktivierung des Fibrinogenmoleküls führt, sondern zu einer spezifischen Änderung desselben. Wird angenommen, daß das Aussetzen der geladenen Seiten als Folge der Freigabe von Peptiden zur Bildung von linearen Polymeren führt, dann erklärt die Reduktion in der Peptidabspaltung hinreichend die Abnahme der Geschwindigkeit des Zusammenklumpens. Jedoch vermag die Beobachtung, daß die Charakteristiken des Gels ebenfalls verändert werden, eine Abhängigkeit der Endprozesse vom Ausmaß der Peptidfreigabe anzudeuten.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Bénézech, C. u. B. Magnan de Bornier (Laboratoire de Physico-Chimie Biologique de la Faculté de Médecine de Montpellier, Frankreich). **Über das Eisen des Ferritins. I. Labilität des Eisens und Proteinflockung.** (Bull. Soc. Chim. Biol. **38**, 661–673, 1956.)

Das im Ferritin enthaltene Eisen läßt sich nur dann nachweisen, wenn es aus dem Protein freigemacht ist. In Lösung flockt Ferritin bei genügender Säurekonzentration aus, was stets von einer teilweisen Freisetzung des Eisens begleitet ist. Die Bestimmung des Stickstoffs und des Eisens im Proteinkoagulat erlaubt die Bestimmung der Mengen-Verhältnisse an denaturiertem Ferritin und denaturiertem Apoferritin.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Foster, J. F. u. M. D. Sterman (Department of Chemistry, Purdue University, Lafayette, Ia., USA). **Lichtstreuungsuntersuchung der Retrogradierung von Amylose.** (J. Polymer Sci. **21**, 91 bis 101, 1956.)

Die Fällungsgeschwindigkeit (Retrogradierung) von Amylose in wäßriger Lösung wurde durch Messung der Lichtstreuung verfolgt, wobei sich erhebliche Abhängigkeit vom physikalischen Zustande der Amylose-Präparate herausstellte. Es werden viele Parallelen aufgezeigt und diskutiert, die eine Verwandtschaft des Vorganges der Retrogradierung mit dem Mechanismus der Proteindenaturierung andeuten.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Stary, Z., S. Tekman u. N. Öner (Biochem. Institut der Universität Istanbul, Türkei). **Über die Kohlenhydratgruppen des Spongins.** (Biochem. Z. **328**, 195–198, 1956.)

Das Spongin von Euspongia officinalis ist ein Gemisch aus Proteinen, die beträchtliche Mengen von gebundenen Kohlehydraten enthalten (insges. 5,4% Galaktose und 0,4% Hexosamin). Nach mehrstündigem Erhitzen mit heißem Wasser gelang die Abtrennung eines Glucoproteides, das (bezogen auf 16 Teile Stickstoff) 13,5 Teile Galaktose und 1,1 Teile Hexosamin enthielt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

b) Synthetische Makromoleküle

Chinai, S. N. u. R. J. Samuels (Dover N. J.). **Polymethacrylsäureäthylester. II. Die Eigenschaften verdünnter Lösungen an Hand von Lichtstreuungs- und Viskositätsmessungen.** (J. Polymer Sci. **19**, 463–475, 1956.)

Die Herstellung des Produktes, seine Fraktionierung durch Fällung, die Reinigung für die Lichtstreuungsmessungen usw. sind beschrieben. Verdünnte Lösungen des Polymeren zeigen sowohl in dem nicht-idealen Lösungsmittel Methyl-Äthylketon als auch in einem Gemisch von 1 Teil Methyl-Äthylketon mit 7 Teilen Isopropanol übereinstimmende Molekulargewichte nach beiden Bestimmungsmethoden. Die Ergebnisse werden nach

den Ansätzen von Flory und Fox, Debye, Bueche und Kirkwood-Riseman ausgewertet und diskutiert. U. a. gilt im idealen Lösungsmittel (dem Gemisch) die Florysche Theorie streng. Das mittlere Knäuelvolumen ist beim gelösten Polyäthylmethacrylat größer als beim Polymethylmethacrylat, während für die berechnete Länge der statistischen Fadenelemente Umgekehrtes gilt. Dieser scheinbare Widerspruch wird durch die spezifische Wirkung eines Lösungsmittels auf die Anordnungsmöglichkeiten der beiden Kettenmoleküle erklärt. Die solvatisierte Molekülkette des Methylesters wäre danach stärker rotationsbehindert als die besser abgeschirmte des Äthylesters.

K. Jäckel (Ludwigshafen/Rh.)

Kawaga, I. u. R. M. Fuoss (New Haven). **Das viskosimetrische Verhalten von konzentrierten Polyacrylationen-Lösungen.** (J. Polymer Sci. **18**, 535–542, 1955). (7½ S.)

Zur Überprüfung einer kürzlich veröffentlichten Beziehung, nach der der Grenzwert der Intrinsic-Viscosity von Polyelektrolytlösungen bei unendlich großem Elektrolytzusatz nur von den Gegenionen abhängt, wurden Lösungen polyacrylsauren Natriums mit LiBr, NaBr, KBr, NaJ, KJ, NaOH und HCl-Zusätzen viskosimetrisch untersucht (Ostwald-Viskosimeter, Temperatur 25° C). In 0,1 und 0,2 *n*-Lösungen steigt die reduzierte Viskosität linear mit der Polymerenkonzentration bei allen Elektrolyten. Darüberhinaus zeigen sich charakteristische Unterschiede bei den einzelnen Salzen. Die recht komplizierten Erscheinungen werden im einzelnen diskutiert. Ein allgemeingültiges Ergebnis zu finden war nicht möglich. Besonders ausführlich werden die Ausnahmeerscheinungen in NaBr und NaOH-Lösungen besprochen und ansatzweise gedeutet. Mit Sicherheit erweist sich aber aus den Messungen, daß sowohl die entgegengesetzt als auch die gleichartig geladenen Ionen spezifisch auf das Viskositätsverhalten von Polyelektrolyten wirken.

K. Jäckel (Ludwigshafen/Rh.)

Contois, L. L. u. Q. A. Trementozzi (Springfield, Mass.). **Die Viskosität von Polyelektrolyten in Gegenwart von Salzen.** (J. Polymer Sci. **18**, 479 bis 490, 1955.)

Um den Einfluß der Größe und Wertigkeit einfacher Anionen in größeren Konzentrationen auf die Eigenschaften anionischer Polyelektrolyte zu ermitteln, wurden bei 25° C die Lösungen von Polymethacrylsäure und von hydrolisiertem Polyacrylnitril im Viskosimeter untersucht (Ostwald-Viskosimeter). Im Gegensatz zu der mit steigender Polyelektrolytkonzentration fallenden Viskosität im reinen Wasser nimmt bei Gegenwart eines einwertigen Elektrolyten (NaCl) die Viskosität bis auf einen konstanten Wert ab. Darüber hinaus verläuft sie wie bei ungeladenen Polymeren. Steigt die Ionenkonzentration, dann fällt die reduzierte Viskosität der Lösung, bis im System eine bestimmte Ionenstärke erreicht ist. Mehrwertige Elektrolyte verursachen zunächst ebenso wie die einwertigen einen Abfall der reduzierten Viskosität mit der Konzentration. Wird aber eine bestimmte Elektrolytkonzentration überschritten, dann steigt die reduzierte Viskosität wieder an.

Dieses Verhalten wird qualitativ mit den Dissoziationskonstanten der einzelnen Komponenten und einer Komplexbildung der Polyionen gedeutet. Eine Diskussion der vorliegenden theoretischen Beziehungen, der Vergleich der Molekülradien der Polyelektrolyte in den Lösungen und die Einbeziehung der Ionenstärke schließen sich an. Experimentell wird gezeigt, daß die bei großer Ionenstärke auftretende stoffspezifische Intrinsic-Viscosity von der Anfangsladung des Polymeren abhängt.

K. Jäckel (Ludwigshafen/Rh.)

Watkins, J. M. (Wilmington, Del.). **Die elastische „Nachgiebigkeit" von Polymethyl-Methacrylat.** (J. Appl. Phys. **27**, 419–420, 1956.)

Mit einem Rotationsviskosimeter wurden konzentrierte Lösungen des Polymethacrylsäure-Methylesters (35%ig in Dibutylphthalat) auf ihr elastisches Verhalten als Funktion der Zeit untersucht. Die elastische Copliance wird von Ferry und von Bueche theoretisch mit einer Formel beschrieben, in die das Verhältnis von Zahlenmolgewicht zu Massenmolgewicht als maßgeblicher Faktor eingeht. Durch Umformung mit der von G. V. Schulz gegebenen wahrscheinlichen Molgewichtsverteilung wird mit der Formel von Ferry und Bueche dieser Quotient aus den mechanischen Messungen berechnet. Im Rahmen der zu erwartenden Genauigkeiten stimmt der Wert mit den für die Lösungen unabhängig ermittelten Molgewichtsverteilungen aus osmotischen Messungen und aus Lichtstreuungsmessungen überein, was die Theorie bestätigt.

K. Jäckel (Ludwigshafen/Rh.)

Blanchette, J. A. u. L. E. Nielsen (Research Department, Plastics Division Montsano Chemical Company, Springfield 2, Mass. USA). **Charakterisierung von Pfropf-Polymeren.** (J. Polymer Sci. **20**, 317–326, 1956.)

Es werden Versuche beschrieben, die die Struktur von Pfropfpolymeren aufklären sollen. – Durch Polymerisation von Styrol in Gegenwart von GR-S Kautschuk und Peroxyd als Katalysator werden zwei Styrol-Kautschuk-Pfropfpolymere hergestellt, Das Reaktionsgemisch wird zur Isolierung des Pfropfpolymeren sorgfältig fraktioniert, und das Polymere wird auf seinen Butadien-Styrol-Gehalt analysiert. Die Zahl der Doppelbindungen wird sowohl UR-spektroskopisch als auch nach der Perbenzoesäure-Methode ermittelt. Durch Perjodsäure-Spaltung werden die Polystyrolketten vom Kautschuk-Skelett abgetrennt, und aus der Länge sowie der Zahl der abgespaltenen Ketten wird auf die Struktur des Pfropfpolymeren geschlossen.

Die physikalischen Eigenschaften der behandelten Polymeren werden besprochen.

W. Krull (Berlin-Dahlem)

Evans, F. (Laboratory of Molecular Structure and Spectra, Department of Physics, the University of Chicago, Chicago 37, Ill., USA.) **„Donator-Acceptor"-Komplexbildung durch Hochpolymere.** (J. Chem. Phys. **24**, 1244–1246, 1956.)

Beim spektrometrischen Studium der Wechselbeziehungen zwischen Jod und Polystyrol und zwischen Jod und Kautschuk findet man Banden, die quantitativ im Sinne von Ladungsverschiebungen interpretiert werden können. Die Gleichgewichtskonstanten und molaren Extinktionskoeffizienten dieser Komplexe sind ähnlich denen analoger einfacher aromatischer und olefinischer Verbindungen. Polystyrol löst sich in stark alkoholischen Lösungen von Silber-Persulfat auf, und auch hier weist das Absorptionsspektrum auf Komplexbildung hin.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Tsuyuki, E., H. Tsuyuki u. M. A. Stahmann (Department of Biochemistry, College of Agriculture, University of Wisconsin, Madison, Wisc., USA). **Die Synthese und enzymatische Hydrolyse von Poly-D-Lysin.** (J. Biol. Chem. **222**, 479–485, 1956.)

Die Auflösung von DL-Lysinhydrochlorid und die Synthese von Poly-D-Lysinhydrochlorid werden beschrieben. Verglichen wurden die Hydrolyse von Poly-L- und Poly-D-Lysin durch Trypsin und Pankreasextrakt miteinander. Trypsin war nur zur Hydrolyse der L-Form in der Lage, während sich Pankreasextrakt gegenüber beiden optischen Isomeren gleich verhält. Es konnte gezeigt werden, daß Poly-D-Lysin die Hydrolyse von Poly-L-Lysin durch Trypsin zu hemmen vermag, wahrscheinlich durch Kombination mit dem Ferment in solcher Weise, daß dieses unfähig wird, sein Substrat Poly-L-Lysin anzugreifen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

6. Experimentelle Methodik

a) Methoden und Geräte

Ganguli, N. C.-Calcutta. **Eine Untersuchung über die Beweglichkeit von Aminosäuren durch Papierscheibenelektrophorese.** (Naturwiss. **43**, 326, 1956.) ($^5/_8$ S.)

Beschreibung des Apparates aus mehreren Petrischalen mit sternförmigem Papier, welches vor Auftragen der sechs Aminosäuren in dem Puffer eingeweicht wird. Elektrophorese mit 8 mA, nach Trocknen Untersuchung der Elektrophorese bei p_H 3 und 5, Ninhydrinbestimmung der Aminosäuren wie üblich. Manche Aminosäuren werden bei beiden p_H-Werten, andere nur bei p_H 3 getrennt.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Baumann, H.-Bochum. **Papierchromatographie von Oligokieselsäuren.** (Naturwiss. **43**, 300, 1956.) ($^5/_8$ S.)

Das getrocknete Chromatogramm wird mit einer auf p_H 1,5 gepufferten Ammoniummolybdatlösung besprüht und über Nacht in feuchter Umgebung aufbewahrt, während höher kondensierte Säuren durch vorheriges Besprühen mit NaOH oder Na_2CO_3 aufgeschlossen werden. Die Steigflüssigkeit wird von dem Gemisch *i*-Propanol/Wasser/Eisessig 20 : 5 : 2 gebildet.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Buthenuth, G. und E. Jenckel-Aachen. **Brechungsindex als Indikator bei Entmischungsvorgängen.** (Naturwiss. **43**, 276, 1956.) ($^3/_4$ S.)

An den Systemen Phenol/Wasser und Polystyrol/Cyclohexan wird statt Trübungsbeobachtungen das neue Kriterium eingeführt und in seinem Verlaufe mit der Temperatur und bei der Entmischung aufgezeigt, auch die Grenze des Verfahrens dargelegt.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Berg, S. (Porcelaensfabriken „Danmark" AG. Kongens Lyngby, Kopenhagen). **Bestimmung der Korngrößeverteilung von groben Produkten.** (Ber. Dtsch. Keram. Ges. **33**, 229–234, 1956.)

Verfasser entwickelt einen neuen Sedimentierapparat, mit dem die Bestimmung der Korngrößenverteilung von Aufschwemmungen durch Konzentrationsmessungen sowohl nach der Pipetten- als auch nach der Tauchwaagenmethode möglich ist. Die Ergebnisse stimmen mit denen nach der Andreasen-Methode überein. Die nach der Formel von H. S. Allen (Phil. Mag. J. Sci. **50**, 1900, 323) berechneten Ergebnisse der Untersuchung von wäßrigen Aufschlämmungen im neuen Apparat stimmen bei Anwendung des hier gültigen Stokesschen Gesetzes auch mit den Ergebnissen entsprechender Messungen an äthylenglykolischen Aufschlämmungen überein.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Matthias, W.-Quedlinburg. **Über eine einfache Methode für papierchromatographische Untersuchungen (Keilstreifenverfahren).** (Naturwiss. **43**, 351, 1956.) ($^5/_8$ S.)

Das beschriebene Verfahren mit keilförmigen Zungen an den Papierstreifen und aufeinandergesetzten Unterteilen von Petrischalen, an der Auflagestelle durch Gummiring zusammengehalten, verringert Material- und Arbeitsaufwand, ermöglicht bessere Auftrennung als bei Rundfilter- bzw. Sektorenmethode, eignet sich für qualitative Einzelbestimmungen (Verwendung anderer Lösungsmittelkombinationen) und Serienuntersuchungen (mit gleichem Lösungsmittel).

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Craig, A. W. u. D. A. Henderson (Ontario, Can.). **Ein Viskosimeter für verdünnte Polymerenlösungen.** (J. Polymer Sci. **19**, 215–218, 1956.)

Um die Korrektur für die kinetische Energie bei der Viskositätsmessung mit Kapillarviskosimetern zu umgehen, wurde ein abgewandeltes Ubbelohde-Viskosimeter beschrieben, bei dem diese Korrektur innerhalb der Fehlergrenze vernachlässigbar klein ist. Das Standrohr parallel zur Kapillare mündet mit weiter runder Öffnung in die untere kleine Kugel. Das Vorratsgefäß faßt etwa 100 ml. Die Eichung mehrerer solcher Geräte zeigt, daß die berechnete Korrektur für die kinetische Energie innerhalb der Fehlergrenze liegt und vernachlässigt werden kann. Die Abweichungen der Intrinsic-Viscosity für eine Polymerenlösung in einem Gerät beträgt 0,02. Diese abgewandelte Form des Ubbelohde-Viskosimeters wird seit fast 6 Jahren benutzt.

K. Jäckel (Ludwigshafen/Rh.)

Fujii, S. u. S. Tanaka (Laboratory of Physical Chemistry, Tokyo Institute of Technology, Ookayama, Meguro-ku, Tokyo, Japan). **Eine Thermistor-Methode zur Verfolgung des nichtstationären Zustandes von Photopolymerisationen.** (J. Polymer Sci. **20**, 409–412, 1956.)

Beim nichtstationären Zustand der Polymerisation erfolgt eine Temperaturerhöhung; es wird eine Thermistorschaltung beschrieben, mit der man diese Temperaturerhöhung messen kann. Ein kugelförmiger, sehr kleiner Thermistor dient als temperaturempfindliches Element und wird in der Mitte der reagierenden Probe angebracht. Die Messung erfolgt über eine Brückenschaltung in Verbindung mit einem Registrierschreiber. Eine genaue Beschreibung und eine Schaltskizze dieser Anordnung wird gegeben. Die Temperaturerhöhung des reagierenden Systems kann mit einer Genauigkeit von $3 \cdot 10^{-1}$° C bestimmt werden, während die Trägheit des Thermistors mit 0,3 sec angegeben wird.

Die Anwendung dieser Methode auf die Polymerisation von Methyl-methacrylat, insbesondere bei hoher Viskosität, wird beschrieben.

W. Krull (Berlin-Dahlem)

Simon, Kl.-München. **Vereinfachte Anfärbung von Protein in Filterpapier.** (Naturwiss. **43**, 352, 1956.) (5/8 S.)

Die Papierstreifen werden trocken oder äthanolfixiert für 12 Std in Lösung aus 0,4 g Supracenviolett 3b und 40 g Trichloressigsäure pro Liter gebracht und je 1 min in Wasser und n/2 HCl gewaschen; Weiterbehandlung wie bei Färbung mit Amidoschwarz.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Kellenberger, E., L. Huber und Ch. Rouiller (Lab. de Biophysique, Inst. de Physique de l'Université Genève, Quai de l'Ecole de Médecine). **Das Folienabdruckverfahren für Elektronen- und Lichtmikroskopie.** (Z. wiss. Mikrosk. **63**, 110–118, 1956.)

Unter Vermeiden von Druck und von hohen Temperaturen wird von einer ziemlich dicken Plastikmatrize (aus Zelluloid oder Polystyrol, Methacrylat o. a.), die mit einem Lösungsmittel auf das Objekt gebracht wird, nach dem Polymerisationsverfahren ein positiver Abdruck für das Lichtmikroskop und dann nach Aufdampfen eines dünnen Films im Vakuum (Quarz, Siliciummonoxyd, Aluminium oder Beryllium) ein weiterer positiver Abdruck für das Elektronenmikroskop hergestellt. Für kompliziert gebaute oder kleine Objekte, in Flüssigkeit suspendierte Teile und andere besondere Fälle werden Hilfsmaßnahmen mitgeteilt.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Knoch, M. und H. König (Physik. Inst. d. Techn. Hochsch. Darmstadt). **Strukturlose Platinabdrucke biologischer Objekte.** (Z. wiss. Mikrosk. **63**, 121–128, 1956.)

Bei dem Abdruckverfahren, dessen Schichten alle chemischen Manipulationen beim Ablösen vom biologischen Objekt schadlos ertragen, genügend hohes Streuvermögen der Elektronen gewährleisten und keine Eigenstruktur aufweisen, wird die Kathodenzerstäubung des Platin in Argon so gesteuert, daß sich das Metall in die entstehenden Polymerisate bzw. spätere Kohleschicht einlagert. Es muß dazu der Gasdruck erniedrigt und mit möglichst niedrigen Strömen gearbeitet werden; außerdem sind spitzenförmige oder kugelige Kathoden zu benutzen. Der Erfolg der Versuche wird mit Ergebnissen an Blaualgen-Präparaten belegt.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Peter, S. u. W. Sliwka (Hannover). **Ein Absolut-Viskosimeter des Couette-Typs von hoher Genauigkeit.** (Chemie Ing. Techn. **28**, 49–53, 1956.)

Nach zusammenfassenden Betrachtungen über die Anforderungen an ein Rotationsviskosimeter wird ein neues Couette-Viskosimeter beschrieben, das Fließkurven in weitem Bereich zu erfassen gestattet. Es ist leicht füllbar, leicht temperierbar und wird elektrisch über ein Untersetzungsgetriebe angetrieben. Die Anzeige erfolgt optisch. Die Rotationszylinder sind aus Remanit oder Glas gefertigt. Die Meßgenauigkeit beträgt bei 10^{-2} Poise 0,7%. Die Fehlerbetrachtung erstreckt sich ausführlich auf die Randstörungen. Zur Kontrolle wurde die Zähigkeit des Wassers bei 20° C gemessen, ferner wurden Fließkurven von Bentonitsuspensionen aufgenommen. Das Gerät erlaubt insbesondere auch die Aufnahme der Fließkurven thixotroper Systeme.

K. Jäckel (Ludwigshafen/Rh.)

Harness, A. A. (Herts, England). **Ein justiertes Verdünnungsviskosimeter mit Dampfbadbeheizung für hohe Temperaturen.** (J. Polymer Sci. **19**, 591 bis 592, 1956.)

Ein abgeändertes Verdünnungsviskosimeter nach Ubbelohde (Fitzsimon-Viskosimeter) wird zur Temperierung zwischen 60 und 180° C definiert in einem Luftmantel eingebaut, der mit einer automatischen Einrichtung innerhalb von ± 0,05° C auf konstanter Temperatur gehalten werden kann. Die Apparatur wird an Hand einer Skizze beschrieben. Testmessungen an Polyäthylen-Toluol-Lösungen sind tabelliert.

K. Jäckel (Ludwigshafen/Rh.)

Bell, L. G. E. (Zoology Department, King's College, London, W. C. 2, England). **Ein kritisches Verfahren für die zytochemische Untersuchung von Enzymen.** (Nature **178**, 201–202, 1956.)

Eine Methode wurde entwickelt, die die Inaktivierung eines Enzymes innerhalb kleiner Zellbereiche in einem Gewebeschnitt gestattet. Hierzu wird die inaktivierende Wirkung des langwelligen UV-Lichtes ausgenützt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Honegger, C. G. (Forschungslaboratorium der Psychiatrischen Universitätskliniken und der Neurologischen Universitäts-Poliklinik, Basel, Mittlere Straße 91). **Über eine neue Variante der kombinierten Papierionophorese und Papierchromatographie.** (Helv. Chim. Acta **93**, 1671–1675, 1956.)

Eine neue Kombination von Papier-Ionophorese und -chromatographie auf zwei verschiedenen Papieren und die dazu verwendeten Apparaturen werden beschrieben. Die Ionophorese wird zuerst ausgeführt, darauf erfolgt die Übertragung der Substanzen für die Chromatographie vom Ionophoresestreifen auf ein zweites Papier durch Elution.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Langhammer, G. (Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Leipzig). **Fraktioniereffekte bei der Thermodiffusion von Polyacrylnitril in Dimethylformamid und von Triacetylzellulose in Äthylenchlorid.** (Makromol. Chem. **21**, 74–76, 1956.)

Die vom Verfasser bereits untersuchte Anwendung der Thermodiffusion zur Fraktionierung von Hochpolymeren wird hier auf die Systeme Polyacrylnitril-Dimethylformamid und Triacetylzellulose-Äthylenchlorid ausgedehnt. Durch Bestimmung der Konzentration und der Grenzviskositätszahl des oberen und des unteren Kammerinhaltes der benutzten Metallapparatur konnte eine deutliche Fraktionierwirkung festgestellt werden.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Lindahl, P. E. (Institute of Zoophysiology, Uppsala, Schweden). **Über Gegenstromzentrifugierung bei der Trennung von Zellen und Zellbruchstücken.** (Biochim. Biophys. Acta **21**, 411–415, 1956.)

Beschreibung der Konstruktion einer Zentrifuge zur Trennung von Teilchen gleicher Dichte aber verschiedener Größe. Sie beruht auf dem Prinzip, daß die zwei Geschwindigkeiten, die den Teilchen durch die Zentrifugalkraft und die zentripetal dazu gerichtete Strömung des Suspensionsmediums erteilt werden, einander aufheben. Die erstere Geschwindigkeit variiert mit der Teilchengröße, die letztere ist unabhängig davon. Durch kontinuierliche Temperaturerniedrigung des Suspensions-

mediums wird ein Dichtegradient aufrecht erhalten, der die Stabilität des Strömungsfeldes verbessert. Entsprechend dem dabei auftretenden Anstieg in der Viskosität wird die Fließgeschwindigkeit automatisch reduziert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Grassmann, W., H. Hörmann u. A. Hartl (Max-Planck-Institut für Eiweiß- und Lederforschung Regensburg). **Die Chromatographie von Phenolen an Polyamiden.** (Makromol. Chem. **21**, 37–49, 1956.)

Die bekannte, durch Wasserstoffbindungen bewirkte Affinität von Phenolen zu Polyamiden wurde benutzt, um bei Verwendung von Perlonpulver ein Trennverfahren für Phenole auszuarbeiten. Die Sorption und Haftfähigkeit von zehn phenolischen Substanzen wurde unter Verwendung verschiedener Lösungsmittelgemische auch in hohen Konzentrationsbereichen untersucht. Die nutzbare Volumenkapazität solcher Perlonsäulen ist überraschend hoch, sie beträgt das 100fache anderer Adsorptionsmittel. J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Johnston, F. B. (Chemistry Division, Science Service, Ottawa, Canada). **Isolierung von Pflanzenstärken.** (Nature **178**, 370, 1956.)

Beschreibung einer einfachen Schnellmethode für allgemeine Anwendung. Bei 11 so hergestellten Stärkesorten verschiedener Herkunft zeigte sich ein hoher Reinheitsgrad, wobei die Stärkekörner keine mechanische Verletzung aufwiesen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Kay, R. E., D. C. Harris u. C. Entenman (Biological and Medical Sciences Division, US Naval Radiological Defense Laboratory, San Francisco, Cal., USA). **Quantitative Auswertung der Ninhydrin-Farbreaktion bei der Anwendung auf die Papierchromatographie.** (Arch. Biochem. Biophys. **63**, 14–25, 1956.)

Die zur quantitativen Ausnützung der Ninhydrin-Farbreaktion notwendigen Bedingungen wurden ermittelt und zur papierchromatographischen Bestimmung der Aminosäuren herangezogen. Für die Analyse von mit sauren Lösungsmitteln entwickelten Chromatogrammen von Taurin sollte mit NaOH schwach alkalisch gemachtes Ninhydrin versprüht werden.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Steiner, R. F. u. C. Kitzinger (Naval Medical Research Institute, National Naval Medical Center, Bethesda, Md., USA). **Eine kalorimetrische Bestimmung der Wärmetönung einer Antigen-Antikörper-Reaktion.** (J. Biol. Chem. **222**, 271–284, 1956.)

Die bei der Kombination vom menschlichem Serumalbumin mit Kaninchenantikörper auftretende Reaktionswärme wurde kalorimetrisch bestimmt. 2 verschiedene Kontrollverfahren wurden benützt, die durch die unspezifische Mischungswärme verursachten Fehlermöglichkeiten zu eliminieren. Die Reaktion ist exotherm und ein $\triangle H$-Wert von $-3{,}5 \pm 0{,}3$ kcal wurde pro Bindung unter der Voraussetzung ermittelt, daß alle Antikörper bivalent seien. Zieht man die bekannten Werte über die Messungen der freien Energie heran, so führt dieser Enthalpiewert zu einer positiven Wechselwirkungsenergie.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Municio, A. M. (Departamento de Quimica Organica del Instituto „Alonso Barba", del Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid, Spanien). **Gegenstromverteilung. – Methoden und Anwendungen.** (Rev. Cienc. Aplic. **10**, 309 bis 323, 1956).

Übersichtsarbeit mit 31 Literaturhinweisen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Webb, J. M. (Laboratory of Infectious Diseases, National Microbiological Institute, National Institutes of Health, United States Department of Health, Education and Welfare, Bethesda, Md., USA). **Eine empfindliche Methode zur Bestimmung der Ribonukleinsäure in Geweben und Mikroorganismen.** (J. Biol. Chem. **221**, 635–649, 1956.)

Eine colorimetrische Methode zur Bestimmung des RNS-Gehaltes in biologischem Material wurde entwickelt. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Solomons, C. C. u. J. T. Irving (Joint Dental Research Unit of the Council for Scientific and Industrial Research and the University of Whitwaterstrand, Johannesburg, Südafrika). **Angreifbarkeit einiger Aminogruppen in menschlichem Dentin und Ochsenhaut-Kollagen gegenüber Dinitrofluorbenzol.** (Nature **178**, 548–549, 1956.)

Es wurden deutliche Unterschiede zwischen Dentin und ähnlich behandeltem Hautkollagen hinsichtlich der Angreifbarkeit der Aminogruppe festgestellt. Während der Entmineralisierung von Dentin konnte eine lineare Konzentrationszunahme für die N-endständigen Aminogruppen beobachtet werden, während im Hautkollagen keine solchen Gruppen auftraten. Es wird vermutet, daß die ε-Aminogruppen von Lysin und Hydrolysin an der Kombination von Mineralsubstanz mit dem Proteingerüst beteiligt sind.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Briggs, D. R., E. F. Garner u. F. Smith (Institute of Agriculture, University of Minnesota, St. Paul 1, Minnesota, Minn., USA). **Trennung von Kohlehydraten durch Elektrophorese auf Glasfiltrierpapier.** (Nature **178**, 154–155, 1956.)

Beschreibung der Methode und Diskussion der durch die Verwendung von Glasfaser- anstelle von Zellulose-Filterpapier zur elektrophoretischen Trennung besonders von Kohlehydraten, aber auch von Aminosäuren, Proteinen usw., bedingten Vorteile.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Sundheim, B. R. u. J. Greenberg (Department of Chemistry, New York University, Washington Square 3, New York, N. Y., USA). **Hochtemperatur-Einrichtung für das Beckmann-DU-Spektralphotometer.** (Rev. Sci. Inst. **27**, 703–704, 1956.)

Die beschriebene Vorrichtung gestattet die Aufnahme von Absorptionsspektren flüssiger Systeme bis zu Temperaturen von 650° C.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Arx, E. von u. R. Neher (Forschungslaboratorium der CIBA, Pharmazeutische Abteilung, Basel, Schweiz). **Neue Hilfsmittel für die Papierchromatographie.** (Helv. Chim. Acta **39**, 1664 bis 1670, 1956.)

Neue Hilfsmittel zur rationellen Durchführung und Auswertung analytischer und besonders präparativer Papierchromatogramme werden beschrieben. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Robertson, H. E. u. P. D. Boyer (Department of Agricultural Biochemistry, and Bacteriology and Immunology, University of Minnesota, St. Paul, Minn., USA). **Orthophosphit als Puffer für biologische Untersuchungen.** (Arch. Biochem. Biophys. **62**, 396–401, 1956.)

Die bei der Untersuchung festgestellten Eigenschaften des Phosphites und seine Indifferenz bei einer Reihe von biologischen Reaktionen lassen es als Puffer für biologische Untersuchungen im p_H-Intervall zwischen 5,5 und 7,5 zweckmäßig erscheinen. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Frisch, H. L. und S. J. Yeh (Department of Chemistry, University of Southern, Los Angeles 7, California, USA). **Messung des mittleren Molekulargewichtes polymerer Lösungen unbekannter Konzentration durch Bestimmung der Viskosität.** (J. Polymer Sci. **20**, 431–435, 1956.)

In manchen Fällen läßt sich die Bestimmung des mittleren Viskositäts-Molekulargewichtes einer Lösung von polymeren Substanzen auf den Vergleich von Messungen der spezifischen Viskosität von äquikonzentrierten Lösungen des Polymeren in zwei verschiedenen Lösungsmitteln reduzieren. Die Fehlergrenzen für diese Methode werden angegeben, und an einer Anzahl von Lösungen von Gemischen aus Polystyrolfraktionen bekannter Zusammensetzung wurde sie geprüft. Die Übereinstimmung zwischen den gefundenen und den theoretisch berechneten Molekulargewichten ist zufriedenstellend.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Barollier, J., E. Watzke u. K. H. Hölzer (Berlin). **Notiz zur Perjodsäure-Fuchsinschwefligsäurefärbung.** (Naturwiss. **43**, 398, 1956.) (½ S.)

Zur Vermeidung von Störungen durch Färbung des Untergrundes muß das Fuchsin von begleitenden Farbstoffen befreit sein, wird Schiffsches Reagens mit 0,2 *n* an freier HCl verwandt und werden die Pherogramme zum Schluß mit schwach salzsaurem 90% Alkohol gewaschen. Ausführlich wird die genaue Technik beschrieben.
H. H. Pfeiffer (Bremen)

Wolf, G. (Würzburg). **Eine verbesserte und vereinfachte Methode der Rundfilterpapierchromatographie.** (Naturwiss. **43**, 422, 1956.) (⅝ S.)

Bei den bisherigen Methoden ist manchmal die Saugkraft des Papiers überschritten, die Kapillarität nicht voll ausgenutzt worden oder sind andere Schwierigkeiten aufgetreten. Die verbesserte Apparatur (käuflich: E. Heinse, Würzburg) besteht aus dem zentral durchbohrten Deckel, einer als Wanne dienenden Schale und der darin befindlichen Schale für die mobile Phase mit in dieser senkrecht angeordneter Kapillare, über welche eine durch die Bohrung gesteckte Capillare gebracht wird. Nach Montage wird eine bestimmte Sättigungszeit abgewartet und dann kurz die obere Capillare angesaugt. Die weitere Arbeit ist wie üblich.
H. H. Pfeiffer (Bremen)

Schmidt, F. u. H.-U. Bauriedl (Physiol.-chem. Instit. Univ. Jena). **Verfahren zur Trennung und zum Nachweis flüchtiger Alkylamine.** (Naturwiss. **43**, 470, 1956.)

Der vorsichtig alkalisierte, wasserdampfdestillierte Harn oder Eiter wird in *n*-HCl aufgefangen, weiter über P_2O_5 getrocknet und im Mikrosoxhlet mit Chloroform extrahiert (Hydrochloride der meisten tert., sek. und prim. Amine), der unlösliche Teil in H_2O gelöst und nach Versetzen mit gelbem Hg-Oxyd durch Soda auf p_H 8 gebracht und durch weitere Manipulationen Methylaminhydrochlorid in Lösung gebracht, beide Extrakte schließlich papierchromatographisch (Lösung in Methyläthylketon/Propionsäure/H_2O; Nachweise durch Ninhydron oder Joddämpfe) getrennt.
H. H. Pfeiffer (Bremen)

Kolušek, J. (Prag). **Eine neue Methode zum Studium der Aminosäuren und Peptide in Geweben.** (Naturwiss. **43**, 375, 1956.) (½ S.)

Wegen der Schwierigkeiten bei Enteiweißung, Entsalzung und Entfettung der Proben wird für freie Aminosäuren und Peptide in Zellsäften und intrazellulären Räumen Ultrazentrifugierung (Apparatur Čižinský, Čas. Lék. čes. **93**, 10, 1954) empfohlen. H. H. Pfeiffer (Bremen)

Bockemüller, W. u. A. Oerter (Frankfurt a. M.). **Zonenelektrophorese in Agar-Gel.** (Naturwiss. **43**, 398, 1956.) (⅝ S.)

Beschreibung einer Spezialkammer, mit welcher zusammen mit Philpot-Svensson-Einrichtung aus zwei Plankonvexlinsen und einer Zylinderlinse bei einem Philpot-$\measuredangle$ von 60° photographisch aufzunehmende Gradientenkurven erhalten werden.
H. H. Pfeiffer (Bremen)

Maher, J. R., W. O. Trendle u. R. L. Schultz (Denver, Colorado). **Die Wirkung des Elektrolytgehalts auf die Fraktionation menschlichen Serums elektrophoretisch in einem Viscositäts- und p_H-Gradienten.** (Naturwiss. **43**, 423, 1956.) (½ S.)

Mit zunehmender Entfernung von Elektrolyten durch Dialyse wächst der Albumin-Globulinquotient der überstehenden Lösung der Fraktionen und der Verlust an Globulin.
H. H. Pfeiffer (Bremen)

Mackowsky, M. Th. u. Th. Nemetschek (Rhein.-Westf. Inst. f. Übermikroskopie, Düsseldorf). **Graphitierung im Elektronenmikroskop.** (Naturwiss. **43**, 442–443, 1956.)

Kompakte Vitrite verschiedener Herkunft sind durch Beschuß mit intensiven Elektronen zu Teilchen von 100–300 Å aufgelockert worden, die als Sekundärteilchen im Vergleich zu den primären des Graphitgitters betrachtet werden und zufolge des Elektronenbeugungsbildes auf Graphitierung schließen lassen. Ähnlich führt derselbe Beschuß feiner Diamantsplitter zu fransenartigen porösen Aggregaten, bei denen scheinbar ebenfalls das Beugungsbild feinkristallinen Kohlenstoffs vorliegt.
H. H. Pfeiffer (Bremen)

Breitschwerdt, K., Th. Förster u. A. Weller (Lab. f. physik. Chemie u. Elektrochemie d. Techn. Hochsch., Stuttgart). **Absorptionsspektroskopischer Nachweis der elektrolytischen Dissoziation angeregter Molekeln.** (Naturwiss. **43**, 443, 1956.)

Die Versuche erweisen die elektrolytische Dissoziation angeregter Molekeln in Lösung als eine wegen der hohen Geschwindigkeit der thermischen Rückreaktion nur mit außergewöhnlichen Mitteln erkennbare photochemische Reaktion mit Protonenabspaltung im Anregungszustand, Fluoreszenzemission im dissoziierten Zustand und Protonenanlagerung nach erfolgter Desaktivierung.
H. H. Pfeiffer (Bremen)

b) Analyse

Zimmermann, R. (Gatersleben). **Nachweis und Trennung von Allantoin, Allantoinsäure, Harnstoff und Glyoxylsäure durch Papierelektrophorese** (Naturwiss. **43**, 399, 1956.) (3/8 S.)

Der Papierstreifen wird mit Kolthoffs Borat-Phosphatpuffer p_H 8 besprüht und die Trennung bei 220 V in 3 Std. vorgenommen. Durch Besprühen mit 0,5 g *p*-dimethylaminobenzaldehyd in 50 ml Äthanol + 5 ml konz. HCl erhält man von den ersten drei Substanzen gelbe Flecke, durch Besprühen mit Lösung aus 50 mg Phenylhydrazinhydrochlorid in 20 ml 0,5 *n* HCl und nach Trocknen mit Lösung aus 100 mg Kaliumferricyanid in 20 ml Wasser von Allantoin- und Glyoxylsäure rote Streifen. H. H. Pfeiffer (Bremen)

Kiss, P. (Budapest XII, Csaba u. 9) u. T. Széll (Inst. of Applied Chemistry of the Univ. Szeged). **Papierchromatographische Trennung gewisser Steroide auf mit Aluminiumseife imprägniertem Filtrierpapier.** (Naturwiss. **43**, 448, 1956.)

Die Durchtränkung des Papiers mit käuflichem „Szapolit" (hauptsächlich aus Na-Stearat und -Palmitat gemischt) vereinfacht die Trennung.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Kulenkampff, H. (Anatom. Instit. Univ. Würzburg). **Zur Technik der Gefriertrocknung histologischer Präparate. II. Die Apparatur.** (Z. w. Mikrosk. **63**, 1–6, 1956.)

Nachdem die geübte Technik beim Gefrieren, Übertragen ins Vakuum, Trocknen und Einbetten wie die Weiterbehandlung (Strecken und Aufziehen, Entparaffinieren und Färben der Präparate) hinsichtlich der „Frage der Strukturerhaltung" bereits vorweg (ebend. **62**, 427–438, 1955) behandelt wurde, finden sich hier die apparativen Details, welche die lange genug wartungsfrei in Betrieb zu haltende Hochvakuumanlage, die für exakte Messung des Vakuums eingebauten thermoelektrischen und Penning-Vakuummeter und besondere Einrichtungen zum Variieren mancher Faktoren schildern. Im Normalbetriebe sind eine Gasballast- und eine Öldiffusionspumpe derart hintereinander geschaltet, daß verschiedene Evakuierungswege beschritten werden können. Erschütterungen durch die rotierende Pumpe werden durch Federphonolatoren und durch Aufhängen des Paraffintiegels im Rezipienten an weich schwingenden Federn ferngehalten. Alle Einzelheiten werden ebenso wie Einrichtung und Schaltungsweise des Generators, der als selbsterregter Sender mit zwei parallel geschalteten Trioden für die Rückkopplung arbeitet, in Wort und Bild eingehend dargelegt. Das Schaltungsschema zeigt die über Drossel parallel gespeisten Röhren, induktive Auskoppelung mit einer Spule und einen weiteren Schwingungskreis der Arbeitsfrequenz aus dieser und einer weiteren Spule und den acht Kondensatoren, den regulierbaren Widerstand und die vier Stellungen des Hauptschalters. H. H. Pfeiffer (Bremen)

Yanari, S. (Research Division, Armour and Co., Chigaco, Ill., USA). **Die Reaktion von Ninhydrin mit Dipeptiden: Differenzen in den Reaktionsgeschwindigkeiten und theoretischen Ausbeuten.** (J. Biol. Chem. **220**, 683–689, 1956.)

Untersucht wurde die Ninhydrinreaktion für verschiedene Dipeptide bei 100° (p_H = 5,0). Die Bedingungen für das Erreichen vergleichbarer Reaktionsgeschwindigkeiten werden angegeben. Die Natur des N-endständigen Restes eines Dipeptides hat starken Einfluß auf die theoretische Stärke der Färbung, die bei der Reaktion mit Ninhydrin auftritt. Die Ursachen für das abweichende Verhalten der Dipeptide werden diskutiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Akabori, S., K. Otino, T. Ikenaka, Y. Okada, H. Hanafus, I. Haruna, A. Tsugita, K. Sugae u. T. Matsushima (Laboratory of Biochemistry, Faculty of Science, Osaka University, Osaka, Japan). **Hydrazinolyse von Peptiden und Proteinen. II. Grundlegende Untersuchungen über die Bestimmung der Carboxyl-Endgruppen in Proteinen.** (Bull. Chem. Soc. Japan **29**, 507–518, 1956.)

Grundlegende Untersuchungen über die Hydrazinolysen-Methode, eines Verfahrens zur Charakterisierung der C-endständigen Aminosäuren in Proteinen, wurden ausgeführt. Es wurde dabei festgestellt, daß Aminosäuren in verschiedenem Umfange bei der Erhitzung mit wasserfreiem Hydrazin zersetzt werden. Aminosäurenhydrazide wurden zu etwa 1% oder weniger bei der gleichen Behandlung hydrolysiert, wenn diese sich über 10 Stunden erstreckte. Ihre Hydrolyse in neutralen oder schwach sauren Lösungen bei Z. T. ist vernachlässigbar, aber im alkalischen Medium beträgt sie etwas mehr oder weniger als 0,2% (5 Stunden in 1%-Bikarbonatlösung). Verfahren zur Trennung der freien Aminosäuren von den entsprechenden Hydraziden als DNP-Derivate mit oder ohne iso-Valeraldehydbehandlung von der Denitrophenylierung wurden nochmals gründlich erforscht.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Fine, J. M., J. Uriel u. J. Faure (Service de Chimie Microb. de l'Institut Pasteur, 25, rue du Dr. Roux, Paris [15e]). **Elektrophoretische Untersuchung verschiedener tierischer Hämoglobine in Gelose.** (Bull. Soc. Chim. Biol. **38**, 649–660, 1956.)

Die Hämoglobine verschiedener Tierarten wurden elektrophoretisch in Gelose als Trägersubstanz untersucht. Die Elektrophorese in Gelose erlaubt – wenn man von eingetrockneten Blutflecken ausgeht –, die Hämoglobine der Vögel von denen der Säugetiere und des Menschen zu unterscheiden. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

7. Kunststoffe und Kautschuk

a) Polyplaste

Catsiff, E., J. Offenbach u. A. V. Tobolsky Princetown). **Viskoelastische Eigenschaften kristalliner Polymere: Polyäthylen.** (J. Colloid Sci. **11**, 48, 1956.)

In Analogie zu den Relaxationsmessungen am Polytrifluorchloräthylen wurden die viskoelastischen Eigenschaften des Polyäthylens (Monsanto E 73) in Beziehung zu anderen wichtigen Größen wie Kristallinitätsgrad und Doppelbrechungsindex gesetzt. Von —65 bis 60° C diente zur Messung ein selbst entwickeltes Relaxometer, bis zum Schmelzpunkt ein Firestonegerät. Als wesentliches Ergebnis wird herausgestellt, daß das Zeitverhalten viel weniger temperaturabhängig ist als der Kristallinitätsgrad und die Orientierung. Besonders auffällig wird dieser Sachverhalt in der Nähe des Schmelzpunktes. K. Jäckel (Ludwigshafen/Rh.)

Meares, P. (Chemistry Department, University of Aberdeen, Schottland). **Leitfähigkeit eines Kationenaustauscher-Harzes.** (J. Polymer Sci. **20**, 507–514, 1956.)

Eine Gleichung, die die Äquivalentleitfähigkeit von Ionen in einem Kationenaustauscher-Harz zu ihrer Leitfähigkeit in Wasser und der Volumenfraktion des Polymers im gequollenen Zustande in Beziehung setzt, wurde unter Verwendung von Leitfähigkeitsdaten für Kalium-Ionen in vernetzter Polyacrylsäure mit Erfolg geprüft. Erreicht der mittlere Porendurchmesser des Netzwerkes ungefähr den Durchmesser der Gegenionen, so ist die beobachtete Leitfähigkeit kleiner, als dem theoretischen Werte entsprechen würde.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Chapiro, A. (Laboratoire de Chimie Physique de la Faculté des Sciences, Paris). **Die mit γ-Strahlen angeregte Polymerisation von Vinylchlorid.** (J. Chim. Phys. **53**, 512–514, 1956.)

Die beschriebenen Versuche zeigen, daß die radiochemische Polymerisation von Vinylchlorid in flüssiger Phase die gleichen kinetischen Merkmale hat wie die Polymerisation bei Anregung durch klassische Initiatoren. Es konnte keine Lokalisierung primärer Radikale längs der Flugbahn der ionisierenden Teilchen festgestellt werden. Eine vollständige Klärung der Kinetik dieser Polymerisation wurde jedoch nicht erreicht, da bei der radiochemischen Anregung auch das fertige Polymere, unter der Einwirkung der γ-Strahlen, freie Radikale bilden kann. Dies führt zur Bildung stark verzweigter Polymerer. W. Krull (Berlin-Dahlem)

Willems, J. u. I. Willems (Krefeld, Tiergartenstraße 21). **Orientiertes Wachstum von Paraffinwachskristallen auf Sphäroliten von Polyäthylen.** (Nature **178**, 429–430, 1956.)

Trotz der Abwesenheit polarer Gruppen im Paraffinmolekül kann orientiertes Wachstum von Paraffinwachskristallen selbst auf Polyäthylensphäroliten beobachtet werden. Aus Petroläther- oder Benzollösung wachsen die Paraffinwachskristalle bei Entzug des Lösungsmittels auf Filmen von Polyäthylen, das durch Erwärmen auf 170° und langsames Abkühlen kristallin wurde, in strahliger Anordnung. Die Kristallstruktur von Polyäthylen ähnelt bekanntlich der von Paraffinwachs. Das führt zu der bereits durch Strömungsdoppelbrechung und Röntgenstrahlbeugung bestätigten Annahme, daß die Moleküle in den Polymersphäroliten tangential angeordnet sind. Auf Streifen von kaltgerecktem Polyäthylen wachsen Paraffinwachskristalle in einer Anordnung, daß die Paraffinmoleküle parallel zu den Polyäthylenmolekülen liegen. J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Smith, D. C.-Bartlesville. **Die Molekularstruktur von Marlex-Polymeren.** (Ind. Eng. Chem. **48**, 1161, 1956.) (3½ S.)

Die strukturellen Unterschiede zwischen Polyäthylen und Olefin-Mischpolymeren, die nach dem Phillips-Verfahren hergestellt wurden, und anderen Polyäthylenen wurden mittels Infrarotspektroskopie, Röntgenstrahlbeugung und Kernresonanz untersucht. Das Polyäthylen „Marlex 50" unterscheidet sich von den anderen Polymeren durch einen größeren Anteil an Vinylendgruppen, einen wesentlich geringeren Gehalt von Vinylverzweigungen und trans-Vinylgruppen in der Molekülkette. Auf 1000 C-Atome kommen jedoch nur 1,5 Doppelbindungen bei „Marlex 50" und 0,6–0,9 bei den übrigen Polymeren. „Marlex 50" ist außerdem sehr viel weniger verzweigt und kristalliner als die anderen Polymeren.

Die Unterschiede in der Olefinstruktur können zur Charakterisierung der Polyäthylene nach dem Herstellungsverfahren herangezogen werden.

A. Giller (Wiesbaden)

Jones, R. V. und P. J. Boeke-Bartlesville. **Eigenschaften von Marlex 50 Polyäthylen.** (Ind. Eng. Chem. **48**, 1155, 1956.) (6 S.)

Nach dem neuen Phillips-Verfahren können Olefinpolymere mit verschiedener Dichte hergestellt werden. Am interessantesten ist „Marlex 50", ein hochmolekulares Polyäthylen mit einer Dichte von etwa 0,96. Es erweicht oberhalb 127° C und kristallisiert zu 95%. Seine physikalischen Eigenschaften werden mit denjenigen anderer Polyäthylene, die nach den bisher bekannten Niederdruck- oder Hochdruckverfahren hergestellt wurden, verglichen. Dabei wird zum Ausdruck gebracht, daß die physikalischen Eigenschaften der Polyäthylene in direkter Beziehung zur Dichte stehen.

Von „Marlex 50" werden die physikalischen, elektrischen und chemischen Eigenschaften beschrieben und einige Anwendungsmöglichkeiten aufgezeigt. A. Giller (Wiesbaden)

Clark, A., J. P. Hogan, R. L. Banks und W. C. Lanning-Bartlesville. **Marlex Katalysatorsysteme.** (Ind. Eng. Chem. **48**, 1152, 1956.) (3½ S.)

Mittels Chromoxyd-Trägerkatalysatoren können alle bis zu 8 C-Atome enthaltenden 1-Olefine und auch Diolefine, z. B. Butadien und Isopren, polymerisiert werden. Die Monomeren können auch verzweigt sein. Das Molekulargewicht der Polymeren kann insbesondere bei der Äthylenpolymerisation in einem weiten Bereich verändert werden. Es ist von der Aktivierung des Katalysators, der Polymerisationstemperatur und dem Polymerisationsdruck abhängig.

Die Polymerisation der höheren Olefine verläuft ähnlich wie die des Äthylens und liefert klebrige, halbfeste bis viskos flüssige, verzweigte Hochpolymere.

Es werden Reaktionssysteme beschrieben, mit denen die Olefinpolymerisation unter 35 atü im Labormaßstab durchgeführt werden kann.

Bei Anwendung verschiedener Monomeren werden Mischpolymerisate erhalten, die im allgemeinen biegsamer sind als die reinen Polyäthylene.

Die Polymerisate werden „Marlex" genannt.

A. Giller (Wiesbaden)

Black, J. M. und R. F. Blomquist-Madison. **Metall-Kleber für hohe Temperaturen.** (Modern Plastics **33**, (10), 225, 1956.) (7 S.)

Zur Entwicklung metallbindenden Klebers mit verbesserter Hitzebeständigkeit wurden umfangreiche Untersuchungen durchgeführt, deren Ergebnisse mitgeteilt werden. Die Kombination eines Phenolharzes mit einem Epoxydharz, die noch bestimmte Wärmestabilisatoren und Katalysatoren enthielt, erzielte die besten Ergebnisse. Dieser Kleber ist sehr alterungsbeständig (bis 290°) und besonders geeignet zur Verwendung in Klebebandform zum Kleben von Verbundkonstruktionen.

Weiterhin wird über einen Epoxydharzkleber berichtet, der bei 120–150° bessere Festigkeitseigenschaften hat als jeder andere gleichartige Kleber.

A. Giller (Wiesbaden)

Sobue, H. u. Y. Tabata (Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, University of Tokyo, Tokyo, Japan). **Untersuchungen an Kationen-Austauschern. I. Infrarot-spektralphotometrische Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten für den Ionenaustausch und der Aktivitätskoeffizienten der Harzphase.** (J. Polymer Sci. **20**, 567–577, 1956.)

Die Gleichgewichtskonstanten für den Ionenaustausch wurden durch die Aufnahme von Infrarotspektren der Harzphase gewonnen, wobei Carboxymethylzellulose aus Ionenaustauschmedien benützt wurde. Die Abhängigkeit der scheinbaren Gleichgewichtskonstanten von p_H-Wert und Ionenkonzentration im Elektrolyten wurde in den Austauschsystemen Na-H, K-H, NH_4-H, Ca-H und Sr-H untersucht. Außerdem wurden die Aktivitätskoeffizienten der austauschbaren Ionen in der Harzphase sowohl im uni-univalenten wie auch im uni-divalenten Austauschsystem bestimmt. Es wird geschlossen, daß das anomale Verhalten der Koeffizienten in der Harzphase durch die Wechselwirkungsenergie zwischen den Ionenpaaren in dieser Phase erklärt werden kann, unabhängig von der Konzentration der Elektrolytlösungen, wenn letztere nur gering ist. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Ecker, R. (Kautschuk- und Kunststoffabteilung der Farbenfabriken Bayer AG., Leverkusen). **Sekundäre Erweichungsbereiche bei Mischpolymerisaten, Polymerisatgemischen und Pfropfpolymerisaten.** (Kautschuk und Gummi **9**, WT 153–159, 1956.)

Nach grundsätzlichen Ausführungen über die Unterschiede zwischen Mischpolymerisaten, Polymerisatgemischen und Pfropfpolymeren werden Versuche zur Ermittlung der Verformungseigenschaften beschrieben. Speziell handelt es sich um Messungen des Schubmoduls und der dynamischen Dämpfung in Abhängigkeit von der Temperatur und der Verformungsgeschwindigkeit. Beim Übergang vom metallisch-elastischen zum Gummielastischen Zustand, im primären Erweichungsbereich, durchläuft die dynamische Dämpfung ein Maximum, während der Schubmodul einen Wendepunkt aufweist. Neben diesem Hauptmaximum treten bei einigen Polymerisaten, z. B. verschiedenen Bunasorten, Nebenmaxima auf, die sog. sekundären Erweichungsbereiche. An mehreren Beispielen wird gezeigt, daß die Nebenmaxima der Dämpfungskurven Rückschlüsse über den Aufbau der untersuchten Polymeren zulassen. Zahlreiche Diagramme veranschaulichen die Ergebnisse.

W. Krull (Berlin-Dahlem)

b) Elastomere

Scheele, W. und H. E. Toussaint (Kautschuk-Inst. d. Techn. Hochsch. Hannover). **Zur Kenntnis der Vulkanisation hochelastischer Polymerisate. 8. Mitt. Die Vulkanisation synthetischer Kautschuke durch Thiuramdisulfide. (I)** (Kautschuk und Gummi **9**, WT 149–153, 1956.)

Die Kinetik der Thiuram-Vulkanisation von Buna S 3 wird studiert. Dabei zeigt sich, daß, wie bei der Naturkautschuk-Vulkanisation, 66 Mol% des vorgelegten Thiuramdisulfides zu Dithiocarbaminat umgesetzt werden. Ebenfalls sind auch Thiuram-Abnahme und Dithiocarbaminat-Zunahme Reaktionen erster Ordnung; sie verlaufen jedoch fast 10mal so schnell wie beim Naturkautschuk. Dies wird auf eine unterschiedliche Konstitution der Allyleinheiten im Buna S 3 zurückgeführt. Ferner wird festgestellt, daß die Aktivierungsenergien dieser beiden Reaktionen einander gleich sind, jedoch größer als bei den entsprechenden Reaktionen des Naturkautschuks.

W. Krull (Berlin-Dahlem)

Berry, J. P., J. Scanlan u. W. F. Watson (The British Rubber Producers' Research Association, Welwyn Garden City, Herts.). **Die Bildung von Querverbindungen in gestreckten Kautschuk-Netzwerken.** (Trans. Far. Soc. **52**, 1137–1151, 1956.)

Die spannungsfreie Länge von vulkanisiertem Kautschuk wächst, wenn man den Kautschuk bei höheren Temperaturen in Gegenwart von Sauerstoff streckt. Dieser Effekt wird auf ein Zerbrechen der Querverbindungen (durch das Strecken) und ein gleichzeitiges Entstehen neuer Bindungen im gestreckten Zustand zurückgeführt. Experimentell und theoretisch wird diese Bildung von Querbindungen eingehend studiert. – Ein Kautschuk-Netzwerk wird durch die Polymerisation von natürlichem Kautschuk mit Di-tert-butyl-peroxyd hergestellt; dabei entstehen C-C-Querbindungen zwischen den Kautschukmolekülen. Die Vernetzung im gestreckten Zustand erfolgt in Abwesenheit von Sauerstoff durch das leicht flüchtige Dicumyl-peroxyd. Die Längen- und Volumenzunahme wird gemessen, und auch die während der Vernetzung erfolgende Spannungsänderung wird bestimmt.

Die theoretische Behandlung dieses Problems liefert eine Beziehung, die zur Prüfung der experimentellen Daten geeignet ist. Es wird eine gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie festgestellt. W. Krull (Berlin-Dahlem)

Teas, H. J. u. R. S. Bandurski (Field Crops Research Branch, Agricultural Research Service, U. S. Dept. of Agriculture Beltsville, Maryland. Department of Botany and Pathology Michigan State University, Laning, Mich.). **Die enzymatische Kautschuk-Synthese.** (J. Am. Chem. Soc. **78**, 3549–3550, 1956.)

Bei der Inkubation von Latex mit C^{14}-markiertem Acetat wird im resultierenden Kautschuk Radioaktivität nachgewiesen. Dieser Einbau von Acetat in den Kautschuk wird studiert: Man läßt das markierte Acetat eine gewisse Zeit auf den Latex einwirken, koaguliert das Reaktionsgemisch mit Aceton, reinigt, löst und fällt dann den Kautschuk als Bromid aus. Mit üblichen Verfahren wird festgestellt, wieviel Acetat eingebaut ist; die Abhängigkeit der Einbaugeschwindigkeit von der Latex-Konzentration und der Anwesenheit einiger anderer Verbindungen wird aufgezeigt. Als Ursache für den Einbau werden einige im Latex enthaltene Enzyme angesehen. Daß das Radio-C-Atom des Acetats tatsächlich eingebaut ist, wird durch Abbau des enzymatisch hergestellten Kautschuks zur Lävulinsäure, deren Aktivität gemessen wird, bestätigt. W. Krull (Berlin-Dahlem)

Scheele, W. und P. Stange (Kautschukinstitut d. Techn. Hochsch. Hannover). **Zur Kenntnis der Vulkanisation hochelastischer Polymerisate. 7. Mitt. Die Vulkanisation des Naturkautschuks durch Thiuramdisulfide (IV).** (Kautschuk und Gummi **9**, WT 110–113, 1956.)

Es wird untersucht, welchen Einfluß eine Änderung der Thiuramdisulfid-Konzentration auf die

Kinetik der Thiuram-Vulkanisation hat und wie sich der Zinkoxydzusatz auf die Vulkanisation auswirkt. Die Untersuchungen wurden bei 120° ausgeführt. – Die Versuche zeigen, daß, unabhängig von der Konzentration des Thiuramdisulfides, 66 Mol% des vorgelegten Disulfides zu Dithiocarbaminat umgesetzt werden. Dieser Grenzwert der Dithiocarbaminat-Bildung ändert sich auch nicht, wenn man die Thiuram-Konzentration konstant hält und den Zusatz von Zinkoxyd erhöht. Dagegen werden aber die Geschwindigkeitskonstanten der Thiuram-Abnahme und Carbaminat-Zunahme mit steigendem Zinkoxydgehalt erhöht. Hieraus folgt, daß Zinkoxyd einen Einfluß auf die Vulkanisation ausübt, und es wird angenommen, daß die Vulkanisation an der Oberfläche der Zinkoxydkristalle beginnt. Im Zusammenhang damit werden Versuche mit anderen Metalloxyden beschrieben. W. Krull (Berlin-Dahlem)

Pande, J. B., D. Raghunat und C. S. Ramakrishnan (Division of Plastics and Polymers, National Chemical Laboratory of India, Poona – 8). **Wechselwirkung zwischen Kautschuk und Kohlenstofftetrachlorid.** (J. Ind. Chem. Soc. **33**, 430–432, 1956.)

Eine Lösung von deproteiniertem natürlichem Kautschuk in Tetrachlorkohlenstoff wird der Einwirkung von diffusem Tageslicht, direktem Sonnenlicht und der Bestrahlung mit Wellenlängen ober- sowie unterhalb von 5200 Å ausgesetzt. Das bei der Bestrahlung entwickelte HCl-Gas wird quantitativ bestimmt, und es wird gezeigt, daß das System CCl_4-Kautschuk in das System CCl_4-partiell chlorierter Kautschuk übergeht; mit Ausnahme bei der Einstrahlung von Wellenlängen oberhalb 5200 Å.

Der Mechanismus dieser Reaktion wird diskutiert; es wird angenommen, daß ein Komplex zwischen Kautschuk und CCl_4 besteht, der bei Energieeinstrahlung gespalten wird. Hierbei werden Radikale gebildet, welche für die Chlorierungsreaktion bzw. die HCl-Entwicklung verantwortlich sind. W. Krull (Berlin-Dahlem)

Lyon, F., K. A. Burgess und C. W. Sweitzer (Columbian, Carbon Co. 380 Madison Ave., New York 17, N. Y.). **Inhibitor-Beschleuniger-Dualismus von Ruß bei der Oxydation von Kautschuk.** (Ind. Eng. Chem. **48**, 1544–1546, 1956.)

Es wird gezeigt, daß Ruß die Oxydation und Vulkanisation von Kautschuk und anderen Polymeren sowohl beschleunigen als auch hemmen kann. Untersucht werden Dicumylperoxyd-Vulkanisate, Aceton-extrahierte Schwefel-Vulkanisate und Benzoylperoxyd-vulkanisierter „Cold Rubber". – Ruß beschleunigt die Oxydation von Kautschuksorten, welche ein Antioxydans enthalten, weil der Ruß das Antioxydans absorbiert und inaktiviert. In Kautschuksorten ohne Antioxydans wirkt Ruß selber als Antioxydans. Dicumylperoxyd und Benzoylperoxyd können Antioxydantien inaktivieren, d. h. in solchen Systemen kann Ruß als Inhibitor wirken. Entsprechendes gilt für Aceton-extrahierte Schwefel-Vulkanisate, denn durch die Extraktion werden die Antioxydantien weitgehend entfernt. Dagegen kann man die Inhibitorwirkung von Ruß bei unvulkanisiertem „Cold Rubber", welcher Antioxydantien enthält, nach dieser Theorie nicht erklären. – Die Oxydation von Schwefelvulkanisaten wird durch Ruß beschleunigt. Theorien zur Erklärung dieses Verhaltens werden diskutiert.
W. Krull (Berlin-Dahlem)

Taft, W. K., J. Duke, T. B. Larcher sr., W. G. Kitzmiller u. M. Feldon (University of Akron, Government Laboratories Akron, Ohio). **Öl-Polymer-Stammischung. Die Kontrolle des Polymerabbaus.** (Ind. Eng. Chem. **48**, 1220–1225, 1956.)

Es wird gezeigt, daß die Stabilität des Polymeren in der Öl-Stammischung durch die Rezeptur bestimmt wird. Eine Beziehung zwischen Stabilität und Rezeptur wird aufgestellt: stabiler ist das amin- oder eisenfreie Rezept, während die Rezeptur mit hohem Eisenpyrophosphatgehalt weniger stabil ist. – Auch die Abhängigkeit der Stabilität vom Seifenzusatz wird untersucht; das mit Fettsäuren bereitete Polymere ist weniger stabil, hat kürzere Induktionsperioden als das mit Kollophonium hergestellte. – Untersuchungen über den Einfluß des Koagulationsmittels werden ebenfalls beschrieben.
W. Krull (Berlin-Dahlem)

Vanderhoff, J. W., J. F. Vitkuske, E. B. Bradford u. T. Alfrey jr. (Physical Research Laboratory, The Dow Chemical Company, Midland, Mich. USA). **Gewisse Faktoren bei der Herstellung von Latices einheitlicher Teilchengröße.** (J. Polymer Sci. **20**, 225–234, 1956.)

Eine Latexprobe wird mit Monomerem und Katalysator versetzt und polymerisiert; hierbei wachsen die Latexteilchen. Es werden die Faktoren studiert, welche die Teilchengrößen-Verteilung in einer solchen Saat-Emulsionspolymerisation beeinflussen; insbesondere wird eine mathematische Beziehung zwischen Teilchengröße und Volumenzunahme der Teilchen (bei der Polymerisation) entwickelt. Das kompetitive Wachstum von Latexteilchen verschiedener Größe wird an Hand einer Polymerisation von Monomerem in einem Gemisch zweier monodisperser Latices unterschiedlicher Teilchengröße studiert. Hierbei zeigt sich, daß die kleineren Teilchen schneller wachsen als die größeren, so daß nach der Polymerisation die Teilchengröße einheitlicher ist als vorher.

Der Einfluß der Emulgatorkonzentration wird ebenfalls studiert, und es wird gezeigt, daß bei zu hoher Konzentration neue Polymerteilchen entstehen, während bei zu geringer Konzentration eine Koagulation erfolgt.
W. Krull (Berlin-Dahlem)

Angier, D. J. u. W. F. Watson (The British Rubber Producers' Research Association, 48 Tewin Road, Welwyn Garden City, Herts, Engl.). **Das Kneten des Kautschuks. IV. Polymerisation von Vinyl-Monomeren beim Kalt-Kneten von Kautschuk.** (J. Polymer Sci. **20**, 235–250, 1956.)

Beim Kalt-Kneten zerbrechen die Kautschuk-Moleküle unter Bildung freier Radikale, welche bevorzugt mit Sauerstoff reagieren. Ist Sauerstoff abwesend, so können die Radikale andere Reaktionen eingehen; so können sie z. B. die Polymerisation eines, dem Kautschuk beigemischten, Monomeren einleiten. Die Autoren berichten über die Polymerisation einiger Vinylmonomeren in natürlichem und synthetischem Kautschuk. Die Ergebnisse sind in umfangreichen Tabellen zusammengestellt; es zeigt sich, daß die Polymerisation eng mit den physikalischen und chemischen Eigenschaften des Monomeren zusammenhängt und daß das entstehende Polymere an den Kautschuk gebunden ist. – Auch die Mischpolymerisation zweier Monomeren bei dem Kalt-Kneten von Kautschuk wird beschrieben.
W. Krull (Berlin-Dahlem)

Hayes, M. J. u. G. S. Park (Courtaulds Ltd. Research Laboratory, Lower Cookham Road, Maidenhead, Berkshire). **Die Diffusion von Benzol in Kautschuk. Teil 2. Hohe Benzol-Konzentration.** (Trans. Far. Soc. **52**, 949–955, 1956.)

Die Diffusion von Benzol in Kautschuk wird bei 25° C mit Hilfe einer mikrointerferometrischen Methode im gesamten Konzentrationsbereich bestimmt. Ein 0,1 bis 0,3 mm dicker Film des zu untersuchenden Kautschuks wird so zwischen zwei versilberte Glasplatten gebracht, daß beide Platten gegeneinander geneigt sind und die Probe fest einklemmen. Bei der Durchstrahlung mit monochromatischem Licht erhält man, wenn der Brechungsindex konstant ist, parallele äquidistante Interferenzstreifen. Läßt man von der Kante Benzol hineindiffundieren, so ändert sich mit dem Brechungsindex auch der Abstand der Interferenzstreifen von der Grundlinie. Diese Verschiebung der Interferenzstreifen wird mikroskopisch gemessen und stellt ein Maß für die Konzentration dar.

Die Formeln zur Berechnung des Diffusionskoeffizienten werden entwickelt, und es kann gezeigt werden, daß für geringe Benzol-Konzentrationen die gleichen Werte erhalten werden, wie sie auch aus den Sorptionsexperimenten folgen. – Thermodynamische Korrekturen der Diffusionsgleichungen werden diskutiert.

W. Krull (Berlin-Dahlem)

Bradley, R. S. (Department of Inorganic and Structural Chemistry, University of Leeds, England). **Die Verstärkung von Kautschuk durch Ruß. Ein Studium der Kohäsion zwischen den Füllstoffteilchen.** (J. Coll. Sci. **11**, 237–239, 1956.)

Die Berechnung der zwischen den Kohlenstoffteilchen im gefüllten Kautschuk wirkenden Kohäsionskräfte wird unter der Annahme durchgeführt, daß es sich um London-Kräfte handelt. Der Autor kommt zu dem Schluß, daß die Erhöhung der Zerreißfestigkeit von natürlichem und GRS-Kautschuk, welche durch das Füllen mit Ruß verursacht wird, nicht auf physikalische Kräfte zurückgeführt werden kann.

W. Krull (Berlin-Dahlem)

Baxter, S., P. D. Potts und H. A. Vodden, Ruabon (Großbrit.). **Spannungsrelaxation in Kautschuk unter gleichzeitiger Sauerstoffabsorption.** (Ind. Eng. Chem. **47**, 1481–1486, 1955.)

Zur Untersuchung des Zusammenhanges von Sauerstoffabsorption des Kautschuks und Spannungsrelaxation wird eine Apparatur beschrieben, die beide Messungen gleichzeitig unter Temperaturvariation vorzunehmen gestattet. Aus den Messungen an Naturkautschuk, dem verschiedene Antioxydationsmittel zugefügt waren, wurde die Zahl der pro Ketteneinheit absorbierten Sauerstoffmoleküle abgeschätzt und von der Art des Antioxydationsmittels abhängig gefunden.

Ad. Engelter (Marburg)

Pande, J. B., D. Raghunath und C. S. Ramakrishnan (National Chemical Laboratory of India, Poona-8, India). **Hydrochlorierung von natürlichem Kautschuk. Teil I – Studium der chemischen Reaktion.** (Makromolek. Chemie **20**, 181–195, 1956.)

Bei 6 verschiedenen Temperaturen zwischen 0 und 45° C wird die Reaktion von Kautschuk mit Chlorwasserstoff in CCl_4-, *n*-Hexan- bzw. Toluol-Dioxan-Lösung studiert. In Abhängigkeit von der Reaktionsdauer wird der Chlorgehalt und der Gehalt des Reaktionsproduktes an Doppelbindungen bestimmt. Es zeigt sich, daß keine einfache Addition des Chlorwasserstoffes an die Doppelbindungen stattfindet, sondern daß bei den angegebenen Bedingungen ein Ringschluß des Polymeren erfolgt. Erst wenn sich ein derartiger Ring gebildet hat, reagiert der Chlorwasserstoff mit den Doppelbindungen, so daß man schließlich einen hydrochlorierten Kautschuk erhält. Es wird gefolgert, daß man den Gehalt an Doppelbindungen von Kautschuk und Kautschuk-Derivaten nicht mit Chlorwasserstoff bestimmen kann.

W. Krull (Berlin-Dahlem)

Tom, D. H. E. (Rubber Stichting, Delft, Niederlande). **Reaktion von natürlichem Kautschuk mit Fluorwasserstoffsäure.** (J. Polymer Sci. **20**, 381–386, 1956).

Bei der Einwirkung von Fluorwasserstoffsäure auf natürlichen Kautschuk kann sowohl Addition als auch Zyklisierung erfolgen. Läßt man die Reaktion bei tiefer Temperatur in Xylol ablaufen, so wird die Zyklisierung weitgehend ausgeschlossen. So werden Produkte erhalten, bei denen 65–70% der Doppelbindungen mit Fluorwasserstoff abgesättigt sind. Die Eigenschaften derartiger Produkte werden bestimmt, und es zeigt sich, daß die thermische Beständigkeit außerordentlich gut ist; die mechanischen Eigenschaften sind gut, die Quellungskraft in aliphatischen Kohlenwasserstoffen ist gering, und die Ozonbeständigkeit ist vorzüglich. W. Krull (Berlin-Dahlem)

Straus, D. u. S. L. Madorsky (National Bureau of Standards, Washington 25, D. C.). **Der thermische Abbau von unvulkanisiertem und vulkanisiertem Kautschuk im Vakuum.** (Ind. Eng. Chem. **48**, 1212–1219, 1956.)

Der Einfluß verschiedener Zusätze zum natürlichen Kautschuk auf den thermischen Abbau im Vakuum wird untersucht. Ziel dieser Versuche ist es, die Struktur des vulkanisierten Kautschuks zu erforschen.

Die beschriebenen Experimente zeigen, daß bei der Pyrolyse von vulkanisiertem Kautschuk weniger Monomeres und Dimeres entsteht als bei unvulkanisiertem Kautschuk. Dieser Effekt ist unabhängig davon, ob außer Schwefel nur Zinkoxyd oder Zinkoxyd und eines bzw. alle der anderen Ingredienzen zugegen sind (z. B. Beschleuniger, Stearinsäure, Phenyl-β-naphthylamin und Ruß). Es wird angenommen, daß die Spaltung des Kautschukmoleküls an den zur Doppelbindung β-ständigen Bindungen erfolgt. Die entstehenden freien Radikale werden entweder durch Übergang eines H-Atoms oder durch Kombination abgesättigt. Diese Reaktionen verlaufen sowohl im vernetzten als auch im unvernetzten Produkt, jedoch entstehen bei der Pyrolyse vom Vulkanisat, da Schwefel zugegen ist, größere Spaltstücke auf Kosten der monomeren und dimeren.

Die gesamte Verdampfungsgeschwindigkeit ist beim vulkanisierten Kautschuk größer als beim unvulkanisiertem, denn die Schwefel-Querbindungen zerbrechen bei der Pyrolysetemperatur sehr leicht. Über diejenigen Doppelbindungen, welche nicht durch Schwefel blockiert sind, entstehen während der Pyrolyse neue Querbindungen zwischen verschiedenen Ketten.

W. Krull (Berlin-Dahlem)

Payne, A. R. (Research Association of British Rubber Manufacturers, Shawbury, Shrewsbury, Shropshire, England). **Formeinfluß auf statistische und dynamische Zug-Dehnungs-Funktion bei Kompression von gebundenem Kautschuk.** (Nature **177**, 1174–1175, 1956.)

Aus experimentellen Daten wird für verschiedene Kautschukproben, unterschiedlicher Gestalt, eine allgemeine Beziehung entwickelt, die die Abhängigkeit der Zug-Dehnungs-Funktion von der Form des Kautschuks aufzeigt. Diese Beziehung ist von praktischer Bedeutung in solchen Fällen, wo eine freie laterale Ausdehnung bei Kompression, durch Reibung oder Bindung an begrenzende Oberflächen verhindert wird. Ein solcher Fall liegt vor, wenn der Kautschuk mit Metallplatten verbunden ist. – Die entsprechenden Formeln werden entwickelt und auf veröffentlichte experimentelle Daten angewandt. Ausnahmslos geben die Beziehungen eine angemessene Beschreibung der experimentellen Ergebnisse.

W. Krull (Berlin-Dahlem)

Heuse, O., **Ultrafein gefälltes Calciumcarbonat als heller Verstärkerfüllstoff in Naturkautschuk und Butylkautschuk.** (Kautschuk und Gummi **9**, WT 175, 1956.) (8 S.)

Die Verstärkereigenschaften von ultrafein gefälltem Calciumkarbonat werden mit denjenigen von normal gefälltem Calciumkarbonat und anderen hellen Füllstoffen, sowie SRF-Ruß verglichen. Das untersuchte Calciumkarbonat hat, wie die abgebildeten elektronenmikroskopischen Aufnahmen zeigen, eine Korngröße von ca. 70 mμ. Für die Untersuchungen werden Naturkautschuk und Butylkautschuk herangezogen, und aus den sehr zahlreichen Diagrammen geht hervor, daß das ultrafeine Karbonat den anderen Füllstoffen überlegen ist, insbesondere in bezug auf die Zerreißfestigkeit, die Kerbzähigkeit und die Rückprallelastizität des verstärkten Kautschuks. Auch die Werte für Festigkeit und Bruchdehnung bei der Verstärkung von Butylkautschukmischungen sind sehr hoch, und der Ermüdungswiderstand ist ausgezeichnet, während Abriebfestigkeit, Shorehärte und Modul geringer sind.

Für die Fabrikation z. B. von Schläuchen und Kabelisolierungen werden Gemische verschiedener Füllstoffe empfohlen, da auch in einer solchen Mischung die vorzüglichen Eigenschaften des ultrafeinen Calciumkarbonates erhalten bleiben.

W. Krull (Berlin-Dahlem)

Schulz, G. V., K. Altgelt und H. J. Cantow (Institut für Physikalische Chemie der Universität Mainz. Indonesisches Kautschukforschungsinstitut Bogor, Indonesien). **Bestimmung der Molekülgröße und Molekülgestalt von natürlichem Kautschuk durch Messung der Lichtstreuung.** (Makromol. Chemie **21**, 13–36, 1956.)

Beschrieben werden Lichtzerstreuungsmessungen an Lösungen von unfraktioniertem Crêpe-Kautschuk. Eingehend behandelt wird die Herstellung optisch homogener Lösungen unter Ausschluß von Luftsauerstoff; die dazu erforderlichen Apparaturen sind abgebildet und werden ausführlich erläutert. Die Lichtstreuungsmessungen wurden an verschieden konzentrierten Lösungen bei 20 und 27°C und bei zwei verschiedenen Wellenlängen ausgeführt; als Lösungsmittel wurde Cyclohexan verwendet, da dies einen großen Anteil des Kautschuks löst und die Lösungen gute optische Konstanten haben. – Aus den Streulichtmessungen werden Molekulargewicht ($1{,}3 \cdot 10^6$), statistischer Fadenabstand (1750 Å), zweiter Virialkoeffizient, Verdünnungswärme und Verdünnungsentropie berechnet. Ein Vergleich dieser Werte mit denen, die für synthetische Hochpolymere bestimmt wurden, kann Aufschluß über den Verzweigungsgrad des Naturkautschuks geben; es kann gezeigt werden, daß der untersuchte Kautschuk nur wenig verzweigt ist.

W. Krull (Berlin-Dahlem)

Taft, W. K., J. Duke, D. Prem u. A. D. Snyder (Government Laboratories University of Akron, Akron, Ohio). **Öl-Polymer-Stammischung. Beziehung zwischen Polymer-Abbau und Extinktionskoeffizient.** (Ind. Eng. Chem. **48**, 1225–1228, 1956.)

Zehn verschiedene Öle werden analysiert, und ihre Extinktionskoeffizienten bei 260 mμ werden bestimmt. Der nach dem Eisen-pyrophosphat-Rezept hergestellte Latex wird jeweils mit einem der verschiedenen Öle koaguliert, getrocknet und einer Wärmebehandlung bei 140° F unterworfen. Aus der Viskosität in verdünnter Lösung kann der dabei erfolgte Abbau des Polymeren ermittelt werden.

Aus den Versuchsergebnissen, zusammengefaßt in Tabellen und graphischen Darstellungen, geht hervor, daß der Polymer-Abbau um so größer ist, je größer der Extinktionskoeffizient des verwendeten Öles ist. Die Absorption bei 260 mμ ist ein Maß für den Gehalt an aromatischen Verbindungen. Für die Geschwindigkeit des Polymerabbaus wird folgende Beziehung angegeben:

$$R = K_1 (AI) + K_2 \left(\frac{\text{Mole N-Basen}}{\%\ \text{Paraffin}} \right) + c .$$

Darin ist: AI der Extinktionskoeffizient bei 260mμ, $-R$ die Abbaugeschwindigkeit, c die Abbaugeschwindigkeit des Grundpolymeren, K_1 und K_2 sind Konstanten; der Gehalt an N-Basen und Paraffinen wird nach der Methode von Rostler ermittelt.

Die Abhängigkeit des Polymerabbaus vom Seifentyp wird ebenfalls untersucht.

W. Krull (Berlin-Dahlem)

8. Textilien und Faserstoffe

a) Natürliche Faserstoffe

Seeliger, R. (Freiburg i. Br., Münchhofstr. 14). **Übermikroskopische Darstellung der Baumwollfaser durch Triafol-Prägeabdrucke.** (Z. wiss. Mikrosk. **63**, 119–120, 1956.)

Man läßt die nativen Fasern bei 150° unter 500 kg/cm² Druck in die Azetobutyratfolie-Triafol BN (Bayer, Werk Dormagen) einprägen, löst nach Erkalten den Druck und trennt die Fasern von der Matrize ab.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Menkart, J. und J. Detenbeck (Textile Research Institute, Princeton, New Jersey). **Beständigkeit von tierischen Fasern gegen Säureangriff.** (Nature **178**, 264, 1956.)

Zwei Wollproben von etwa gleichem mittleren Fadendurchmesser, aber verschiedener Kräuselung zeigten, obwohl sie von der gleichen Schafart stammten, nach Behandlung mit 0,04 n H_2SO_4 bedeutende Unterschiede in ihrer Alkalilöslichkeit, im Elastizitätsmodul und der Reißfestigkeit. Die weniger gekräuselte Wolle war empfindlicher gegen

Säureeinfluß, durch Vorversuche konnte jedoch nachgewiesen werden, daß anscheinend keine Beziehung besteht zwischen Säurebeständigkeit und Kräuselstruktur.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Weaver, J. W., E. Klein, B. G. Webre und E. F. DuPre (Southern Regional Research Laboratory, New Orleans, Louisiana). **Das System Zellulose-Natriumhydroxyd-Wasser bei der Umsetzung von Baumwollzellulose mit Akrylnitril.** (Text. Res. J. **26**, 518–523, 1956.)

Das Ausmaß der Cyanoäthylierung (des Umsatzes von Zellulose mit Acrylnitril) sowie der Bildung von Nebenprodukten wird in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Dreistoffsystems Zellulose-Natriumhydroxyd-Wasser untersucht und im Dreiecksdiagramm dargestellt. Die Hauptreaktion wird begünstigt und die Bildung von β,β'-Oxy-dipropionitril zurückgedrängt, wenn man möglichst wenig Natriumhydroxyd und Wasser anwendet. Produkte mit hohem Natriumhydroxydgehalt haben auch hohen Gehalt an Carboxäthylgruppen und sind weniger mikrobenbeständig.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Frick, J. G., J. D. Reid und H. B. Moore (Southern Regional Research Laboratory, New Orleans, Louisiana). **Fluor- und Jod-Verbindungen als Flammschutzmittel für Baumwolle.** (Text. Res. J. **26**, 525–528, 1956.)

Als Flammschutzmittel wurden die Halogenide des Ammoniums, Lithiums, Zinks und Magnesiums benutzt, wobei die Fluoride, Chloride, Bromide und Jodide miteinander verglichen wurden. Ihre flammverzögernde Wirkung wächst in der angegebenen Reihenfolge (bei Vergleichung gewichtsgleicher Mengen), wobei zwischen den Bromiden und Jodiden kein großer Unterschied besteht. Bei Benutzung organischer phosphorhaltiger Polymerer, in die entweder Fluor oder Jod eingebaut ist, ist die Reihenfolge der Wirksamkeit die gleiche. Für praktische Zwecke kommen nur die Chloride und Bromide in Frage.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

b) Synthetische Faserstoffe

Caroti, G. u. J. H. Dusenbury (Textile Research Institute, Princeton, New Jersey, USA). **Einfluß des Streckverhältnisses auf den Infrarotdichroismus von Nylonfasern.** (Nature **178**, 162 bis 163, 1956.)

Bei der Untersuchung der polarisierten Infrarotspektren von verschieden gereckten Nylon-66-Fasern wird festgestellt, daß ihr Dichroismus von der Methode der Probenherstellung beeinflußt wird. Aus einer Serie von Nylonfasern, die im Streckverhältnis 1 (ungereckt) bis 4 vorlagen (Durchmesser 120 bis 65 μ), wurden durch Mikrotomie Proben von 4 bis 6 μ nach drei Methoden hergestellt: 1. Mikrotomie von vorher zusammengepreßten Fasern parallel zur Faserachse, 2. von ungepreßten senkrecht zur Faserachse, 3. von ungepreßten parallel zur Achse. Bei der Methode 1. wird durch das Pressen eine geringe Orientierung induziert, und aus den Dichroismus-Verhältniszahlen ist ersichtlich, daß erst mit zunehmendem Streckverhältnis dieser Einfluß unbedeutend wird. Auch die Untersuchungsergebnisse der Röntgenstrahlbeugung stehen im Einklang damit.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Wall, F. T. und A. Beresniewicz (Noyes Chemical Laboratory, University of Illinois, Urbana, Ill.). **Elektrolytische Wechselwirkung von Nylon mit wäßrigen Salzsäurelösungen.** (J. Phys. Chem. **60**, 692–698, 1956.)

Die Absorption von HCl durch Nylon verläuft stufenweise. Falls ein Überschuß von NH_2-Endgruppen im Nylon vorhanden ist, werden diese zuerst abgesättigt. Darauf folgt eine Reaktion mit den Zwitterionen. Bei hoher HCl-Konzentration erfolgt schließlich eine Absorption durch die Amidgruppen. Die Abhängigkeit der HCl-Absorption von der Konzentration kann teilweise durch thermodynamische Berechnungen gedeutet werden. Aus der Temperaturabhängigkeit der Absorption bei den verschiedenen Stufen werden die zugehörigen Wärmetönungen berechnet.

H. Lange (Düsseldorf)

Rinke, H. (Farbenfabriken Bayer, Leverkusen). **Neue Entwicklungen auf dem Gebiet der vollsynthetischen Fasern.** (Melliand Text. Ber. **37**, 1187–1194, 1956.)

Die Besonderheiten der Einfrier- und Schmelztemperatur sowie des Kristallisationsvermögens, der hohe Anfangs-Elastizitätsmodul und die hohe Knitterfestigkeit von Polyesterfasern werden an Hand der Besonderheiten des Molekülbaues und der Molekültextur verständlich gemacht. Terylenefasern haben auch bei dynamischer (sich rhythmisch wiederholender) Beanspruchung einen besonders hohen Elastizitätsmodul, der Energieverlust durch innere Dämpfung (aus der Fläche der Hysteresisschleife ermittelt) liegt niedriger als bei Orlon.

Durch Einbau von einigen Prozent Polyäthylenoxydglykol kann der amorphe Anteil in Richtung auf größere Quellbarkeit, Hydrophilie und Anfärbbarkeit verändert werden. Auch durch Aufblasen feinster Aluminiumoxydteilchen (die elektrostatisch verankert werden) auf die Faseroberfläche kann die Anfärbbarkeit der Polyesterfasern verbessert werden. Auf die Bildungsbedingungen der Polyaminotriazole und ihre gute Anfärbbarkeit sowie die Steifheit der Fasern wird hingewiesen. Das Naßverspinnen von Polyacrylnitril kann in Bädern aus wäßrigem Glykolcarbonat erfolgen. Bei Polyvinylalkoholfasern wird der kristalline Anteil durch Hitzestabilisierung sehr stark erhöht. Besprechung auch der übrigen modernen synthetischen Fasern einschließlich Herstellungsverfahren für Teflonfasern. Hinweis auf die Möglichkeit, anorganische Hochpolymere mit Kristallstruktur analog dem Teflonverfahren zu verspinnen.

A. Sippel (Freiburg/Br.)

c) Textilveredlung

May, K. und O. Rothe (Physikalisch-chemisches und Mikro-Laboratorium der Rudolf & Co. GmbH., Geretsried über Wolfratshausen). **Untersuchungen an Textilien I - Versuch zur Beurteilung der Waschbeständigkeit von Präge- und Riffeleffekten mit Hilfe von Gewebeabdrücken.** (Melliand-Text. Ber. **37**, 941–942, 1956.)

Von den gewaschenen Mustern werden mit einer plastischen Masse Abdrücke hergestellt. Mikroaufnahmen dieser Abdrücke lassen den Erhaltungszustand des Effektes deutlich erkennen. Zur Bewertung dient eine Vergleichsskala aus Abdruckaufnahmen von dem gleichen Präge- oder Riffelmuster. Eine solche Skala kann durch stufenweises

bziehen der Kunstharzimprägnierung erhalten erden. Die Arbeitsweise hierbei und beim Anfertigen der Abdrücke wird beschrieben.

H. Lange (Düsseldorf)

Hagen, F. **Chemische Krumpfung von Geweben.** (Melliand Text. Ber. **37**, 1208–1209, 1956.)

Durch Kunstharzeinlagerung (nicht nur Auflagerung) kann neben der Knitterfreiheit auch Krumpffreiheit erzielt werden. Hierbei sind der Grad der Vorkondensation und der Durchtränkung und die Art der Trocknung von Bedeutung. Diese sollte bei niedrigen Temperaturen erfolgen, damit der Quotient Oberflächenspannung/Zähigkeit des Wassers niedrig ist und die Wanderung des Wassers in die Gewebeoberfläche unterdrückt wird bzw. die Verdampfung und Harzablagerung möglichst in den inneren Schichten erfolgt. In der Kondensationsmaschine soll eine Lufterwärmung von 120° C (bei 5 Minuten Dauer) nicht überschritten werden. Die verschiedenen technischen Systeme werden besprochen.

A. Sippel (Freiburg/Br.)

4. Keramik, Ton, Zement, Glas, anorganische Farbstoffe

Mackenzie, R. C. und R. Meldau (Macaulay Institute for Soil Research, Craigiebuckler, Aberdeen, und Laboratorium für Staubtechnik, Harsewinkel, Westfalen). **Einfluß der Feinstmahlung auf die Kristallstruktur von Glimmern.** (Ber. Dtsch. Keram. Ges. **33**, 222–229, 1956.)

Muskowit (Goshen, Mass.) und Vermiculit (Kenia) wurden auf verschiedene Weise zerkleinert: gefeilt, trocken und naß bis zu 24 Std gemahlen. Die Mahlprodukte wurden chemisch, thermisch, röntgenographisch und elektronenmikroskopisch untersucht. Sie unterscheiden sich von den gefeilten durch Veränderung der Kationenaustauschfähigkeit, des Entwässerungsverhaltens, der Röntgen- und Elektronenbeugungsdiagramme und der Teilchenform. Hauptergebnisse der Arbeit sind: Naßmahlung ruft weitaus geringere Veränderungen hervor als Trockenmahlung gleicher Dauer; beim Vermiculit übt das zwischen den Schichten gebundene Wasser eine geringe Verzögerungswirkung aus. Bei der Trockenmahlung brechen die Teilchen nach allen Richtungen, beim Naßmahlen ist jedoch der Abschervorgang entlang der Schichtebenen intensiver. Beide Minerale geben nach 24stündiger trockener Vermahlung nahezu runde Teilchen.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Jebsen-Marwedel, H. (Deutsche Libbey-Owens-Gesellschaft für maschinelle Glasherstellung, Gelsenkirchen-Rotthausen), **„Fäden" im Glas - eine Folge „dynaktiven" Verhaltens von Schlieren.** (Glastechn. Ber. **29**, 269–275, 1956.)

Flüssigkeitspaare mit umgekehrten Werten von Oberflächenspannung (γ) und spezif. Gew., z. B. Wasser und Essigsäure, verhalten sich „dynaktiv", d. h. die Flüssigkeit mit dem geringeren spezif. Gew., aber größerem γ (H_2O), erleidet beim Zufließen in die andere mit höherem spezif. Gew., aber geringerem γ (CH_3COOH), eine innere Aufspaltung von der Oberfläche her und wird schlierig. Ähnliches zeigt sich bei der Auflösung von feuerfesten Steinen an der Spülkante der Glaswanne, wobei die Anreicherung der dort befindlichen Glaspartien an SiO_2, Al_2O_3 oder SO_3 zu einer Schichtung mit der Ausbildung dynaktiver Grenzflächen führen kann. Aus dem Oberflächenschmand ziehen sich strangförmige Schlieren ab, die infolge ihres höheren γ einer Aufteilung durch die oberflächenaktive Umgebung der Glasmasse unterliegen. Die Schlierenbänder werden also als „Opfer ihrer Umgebung" immer weiter unterteilt und in feinste Fäden verwandelt. Infolge dieser Analogie zum System H_2O/CH_3COOH wird postuliert: Die Fadenstruktur bei fehlerhaften Oberflächen gezogenen Glases steht ursächlich mit dem dynaktiven Verhalten der (in einem bestimmten Falle) an SiO_2 angereicherten Schicht in Verbindung.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Kirby, P. L., Sunderland (Großbrit.). **Relaxationserscheinungen von Glas.** (Trans. Far. Soc. **52**, 131–142, 1956.)

Aus Messungen der Spannungsrelaxation, der Retardation sowie des mechanischen Verlustwinkels bei periodischer Beanspruchung von Pyrexglas unter Variation der Temperatur wurde näherungsweise eine Verteilungsfunktion der Relaxationszeiten ermittelt, die über einige Dekaden verschmiert ist und sich nur wenig mit der Temperatur ändert, jedoch von der Vorgeschichte (Abschrecken, Tempern) abhängt. Änderungen der Aktivierungsenergie und -entropie werden mit der Theorie der statistischen Molekülstruktur des Glaszustandes interpretiert.

Ad. Engelter (Marburg)

Wiegmann, J. und C.-H. Horte (Institut für angewandte Silikatforschung der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin). **Die exotherme Reaktion des Kaolinites.** (Silikattechnik **7**, 417, 1956.)

Die bei Kaolinit oberhalb 900° auftretende exotherme Reaktion wird an zusammengefällten Gelen aus amorphem SiO_2 und Al_2O_3 modellmäßig mittels der DTA untersucht. Es ergab sich, daß die exotherme Reaktion dieser Mischungen zwei eng benachbarte Spitzen zeigt. Röntgenuntersuchungen beweisen, daß die erste Spitze der Umwandlung von amorphem Al_2O_3 in γ-Al_2O_3, die zweite der Sillimanitbildung zuzuschreiben ist. Durch H_2O-Dampf läßt sich die erste Reaktion katalysieren, und dadurch verlagert sich die Sillimanitbildung in wasserdampfhaltiger Atmosphäre zu niedrigeren Temperaturen.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Boggs, J. E. und H. P. Mosher (Department of Chemistry of the University of Texas). **Kinetik der Reaktion von Chlorwasserstoff und Glas.** (J. Am. Chem. Soc. **78**, 3901–3903, 1956.)

Die Reaktion zwischen trockenem HCl-Gas und Pyrexglaswolle (Durchmesser etwa $6{,}3 \cdot 10^{-4}$ cm) ist zwischen 295 und 385° eine chemische Reaktion und keine bloße Oberflächenadsorption. Es bilden sich als Reaktionsprodukte lediglich H_2O und NaCl, das sich auf der Faseroberfläche kristallin abscheidet. Die Reaktion kennzeichnet sich als ein Diffusionsvorgang, der Gasphase in das Glas, wobei die Diffusionsgeschwindigkeit umgekehrt proportional der Dicke der Reaktionsschicht ist. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante steigt mit zunehmendem HCl-Druck und erreicht bei etwa 500 mm einen konstanten Wert.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Hilbert, K. (VEB-Jenaer Glaswerk Schott u. Gen. Jena). **Die Temperaturabhängigkeit der inneren Reibung und des Elastizitätsmoduls von Gläsern.** (Silikattechnik **7**, 394–399, 1956.)

Aus den Biegeschwingungen von Glasstäben Jenaer Gläser wird die Temperaturabhängigkeit der inneren Reibung (tg δ) und des Elastizitätsmoduls (E) bis zum Transformationspunkt ermittelt. tg δ zeigt ein ausgesprochenes Maximum und bei hohen Temperaturen einen steilen Anstieg. Im Gebiet dieses Maximums hat E eine schwache Relaxationsstelle, die von einer Abnahme nach hohen Temperaturen hin überlagert ist. Platzwechselvorgänge im Netzwerk des Glases werden zur Deutung dieser Erscheinungen herangezogen. Aus der Verschiebung der Kurven bei Änderung der Meßfrequenz ergibt sich, daß zur Beschreibung der Messung eine einzige Aktivierungsenergie (Q) nicht ausreicht, sondern daß man annehmen muß, daß mit steigender Temperatur aufeinander folgende Vorgänge mit verschiedenen Q-Werten tg δ und E beeinflussen. E. Gruner (Mettlach/Saar)

Siede, B. (Deutsches Amt für Material- und Warenprüfung, Ilmenau). **Das Messen von Glasfaserdurchmessern.** (Silikattechnik **7**, 323–325, 1956.

Ein Vergleich der Dickenmessung gleicher Fasern mit dem Mikroskop und mechanisch mit dem Orthotest ergab, daß bei den mechanischen Messungen geringere Werte gefunden werden. Zwar näherten sich die Werte des Orthotestes denen der optischen Prüfung, wenn die Meßkraft von 200 auf 50 g vermindert wurde, erreichten sie aber nicht. Deformationen der Faser und am Meßgerät werden als Ursachen dafür angenommen. Als das günstigste Meßverfahren wird die Messung mit dem Mikroskop bezeichnet, wobei die Glasfaser auf dem Objektträger liegt und mit dem Okularmikrometer gemessen wird. Der Streubereich beträgt bei verschiedenen Beobachtern und verschiedenen Geräten etwa 1 μ und ist von der Dicke des Fadens abhängig. Beim gleichen Beobachter am gleichen Gerät läßt er sich etwas einschränken. Es werden Angaben über die Technik der Messung gemacht in dem Sinne, daß man die besten Messungen erhält, wenn man entgegen der üblichen mikroskopischen Technik „alles falsch" macht, also ohne Deckglas und ohne Immersion arbeitet und die Beleuchtung auf Schärfe der Ränder einstellt.
E. Gruner (Mettlach/Saar)

Kaller, A. (Carl Zeiss, Jena). **Zur Poliertheorie des Glases.** (Silikattechnik **7**, 380–390, 1956.)

Nach einer Beschreibung der bisherigen Theorien des Poliervorganges faßt Verf. seine eigenen, nach Versuchen am optischen Glas SK 16 gewonnenen Erkenntnisse zu einer neuen Theorie des Poliervorganges zusammen. Danach besteht dieser aus einer sehr komplizierten Überlagerung von chemischen Reaktionen zwischen der Glasoberfläche und dem Wasser, dem Polierpech und dem Poliermittel, während physikalische Vorgänge nur einen indirekten Anteil am Polierprozeß haben. Thermoplastische Glättungseffekte sollen, entgegen der bisherigen Ansicht, nicht auftreten. Die Einwirkung des Wassers besteht in der Bildung eines „Wasserstoffglases" durch Austausch von H-Ionen des Wassers gegen Na-Ionen der Glasoberfläche (Bildung von Si-OH bzw. Si-OH · H_2O-Gruppen), wodurch die Glasoberfläche aufgelockert und ihr hydrolytischer Zerfall eingeleitet wird. Hierbei entsteht die „Kieselgelschicht". Die Einwirkung des Polierpeches besteht ebenfalls im Austausch der H-Ionen der Harzsäuren gegen die Na-Ionen der Glasoberfläche, wonach die Alkalisalze der Harzsäuren mit den Ca-Ionen des Glases austauschen und schwerlösliche harzsaure Salze bilden. An den „molekularen Kontaktstellen" können durch die Bewegung der Polierschale größere oder kleinere Bruchstücke der „Wasserstoffglas-Moleküle" durch direkte Verbindung der Erdalkalien mit den Harzsäuren abgerissen werden. Ein Teil davon kann in den tiefer gelegenen Schichten wieder zu Wasserstoffglas mit Si-O-Si-Bindungen reagieren, wobei diese „eingeschmierte" Glasmasse sich physikalisch und chemisch vom Ausgangsglas unterscheidet (Jodeosin-Reaktion). In ähnlicher Weise reagiert auch der Filz der Polierschale mit der Glasoberfläche, weil er sowohl saure als auch basische Gruppen enthält. Schließlich hat das Poliermittel (z. B. Eisenrot) einen wesentlichen Einfluß insofern, als seine durch die Herstellung bedingten kationistischen oder anionischen Leerstellen Glasionen binden. Die „Griffigkeit" des Poliermittels steht in Abhängigkeit von diesen Leerstellen. Obgleich alle diese Einflüsse im einzelnen sehr klein sind, bewirkt doch ihr gleichzeitiges Zusammentreffen den Poliervorgang, wobei der Wirkung des Poliermittels der Hauptanteil zugeschrieben wird.
E. Gruner (Mettlach/Saar)

Rosenthal, G. (A. W. Faber – Castell-Werke). **Eine kritische Betrachtung zur Korngrößenanalyse und ein Beitrag zur zweckmäßigen Darstellung der Sieb- und Sedimentationsergebnisse.** (Sprechsaal **89**, 358–361, 1956.)

Verf. berichtet über Grenzen und Gültigkeit des Stokesschen Gesetzes, Einfluß der Abweichung der Teilchen von der Kugelgestalt, der Hydratation (z. B. bei Tonteilchen), der Peptisationsmittel, mechanischer Einwirkungen (Erschütterungen), der Temperatur, Störungen durch Strukturbildungen usw. bei der praktischen Durchführung der Korngrößenanalyse und beschreibt ein modifiziertes Andreasen-Verfahren, um die Sedimentationszeit abzukürzen, z. B. auf ¼ der sonst üblichen Zeit. An Stelle einer feststehenden Pipette wird eine bewegliche benutzt, die es erlaubt, bei der Bestimmung kleiner Fraktionen mit geringen Fallzeiten zu arbeiten. Am Schluß wird noch einiges über die graphische Darstellung der Ergebnisse berichtet. E. Gruner (Mettlach/Saar)

Grunze, H. (Institut für anorganische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften, Berlin-Adlershof). **Papierchromatographische Untersuchungen von Natriumphosphatgläsern.** (Silikattechnik **7**, 134–138, 1956.)

Nach einer einleitenden Charakteristik der Polyphosphatgläser beschreibt Verf. ein papierchromatographisches Verfahren zur quantitativen Bestimmung der Anteile der verschiedenen, in wäßriger Lösung befindlichen Polyphosphationen. Die Gläser im Bereich $Na_2O \cdot P_2O_5$ — $5\,Na_2O \cdot 3\,P_2O_5$ wurden aus $Na_4P_2O_7$ und NaH_2PO_4, versetzt mit $H_3{}^{32}PO_4$, im elektrischen Ofen bei 1000° geschmolzen. In der abgeschreckten glasigen Schmelze liegt der ^{32}P in isotoper Verteilung vor, so daß die nach der papierchromatographischen Trennung mit Hilfe eines Geiger-Müller-Zählrohres ausgemessenen ^{32}P-Maxima für die quantitative P-Bestimmung der einzelnen Phosphate benutzt werden können. Danach existieren zwei Reihen von Polyphosphaten: 1. Oligophosphate $Me^{I}_{n+2}P_nO_{3n-1}$ mit Kondensationsgraden von $n = 1 - 10$, papierchromatographisch gut trennbar. 2. Hochmolekulare Polyphosphate $(Me\text{-}PO_3)x \cdot Me^{I}_2O$, welche bei der Papier-

hromatographie am Startpunkt verbleiben. Damit erden die Phosphatgläser in Bestätigung der Theorie von J. R. van Wazer (Journ. Am. Chem. Soc. **2**, 644, 647, 1950) als nichtkristalline Gemische ettenförmiger homologer Polyphosphate bezeichet, deren mittlere Kettenlänge durch das Verhältis Kation/P bestimmt wird. Oberhalb 860° erchmolzene Triphosphatgläser ($n > 2$) haben ein rößeres Bindungsvermögen für Ca-Ionen als die wischen 620 und 680° abgeschreckten. Sie sind eshalb zur Wasserenthärtung bevorzugt geeignet. Die Hochtemperaturphosphate sind durch Temern leicht kristallisierbar, die Tieftemperaturhosphate schwer. – Es werden schließlich Angaben ber die Reaktion im festen Zustande $Na_4P_2O_7 + aPO_3 \rightarrow Na_5P_3O_{10}$ gemacht, die je nach Art der ngewandten $NaPO_3$-Komponente mit verschiedeer Geschwindigkeit verläuft.

E. Gruner (Mettlach Saar)

Emer, P.-Achern (Baden). **Die Auflösung von ilikatmineralien und -gesteinen in Silikatschmelen.** (Glastechn. Ber. **29**, 356–366, 1956.) (Auszug us der Dissertation des Verf., Techn. Hochsch. arlsruhe, 1955.)

Die Arbeit, die sich eng an die bekannten Theoen von Bowen anlehnt, hat zum Ziel, das Aufsungsverhalten der silikatischen Glasrohstoffe in auren und basischen Schmelzen kennen zu lernen, m Kriterien für die Gefahr der Entstehung von Steinchen" im Glas zu finden. Es ergeben sich Auflösungstypen: 1. Auflösen durch Mischen weier flüssiger Phasen. 2. Reaktive Auflösung im inne von Bowenschen Reaktionsreihen. 3. Aufsung durch Aufspaltung der Tetraederverbände nd Trennstellenbildung durch Reaktion mit den ationen der Versuchsschmelzen, wobei die verhiedenen Silikattypen sich verschieden verhalten. urch Bestimmung der Auflösungsgeschwindigeit, die durch weitgehende Zerkleinerung herabesetzt werden kann, konnten sichere Anhaltsunkte über die Verwendbarkeit der Rohstoffe erhalten werden. Quarz, Kalifeldspat, Albit, Disthen, eryll, Cordierit neigen zur Steinchenbildung in eißglasschmelzen. Grobkörnige und quarzreiche ruptivgesteine (z. B. Granit) erweisen sich danach s besonders gefährlich, während feinkörnigen uarzfreien Nephelingesteinen, z. B. Phonolith, der orzug zu geben ist. Basische Schmelzen haben ch für Quarz größeres Auflösungsvermögen als ure. Auch sind die basischen (Basalt- und Diorit)hmelzen unabhängig von der Schwankung der offlichen Zusammensetzung und scheiden bei der ntglasung stets Diopsid aus, während die Weißasschmelzen eine deutliche Abhängigkeit ihres ntglasungsverhaltens vom Chemismus der Gläser igen.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Schulz, I. u. W. Hinz (Institut für angewandte ilikatforschung, Berlin). **Über die Beständigkeit n Phosphationen in Schmelzen und Gläsern biirer Phosphatsysteme.** (Glastechn. Ber. **29**, 319–23, 1956).

Durch eine papierchromatographische Unterchung nach der Methode von H. Grunze und . Thilo (Die Papierchromatographie der kondenerten Phosphate, 2. Aufl. Berlin 1955, Akademieerlag) wurden die in der wäßrigen Lösung abschreckter und langsam abgekühlter Ortho- und yrophosphatschmelzen enthaltenen Phosphatnen bestimmt. In der Schmelze der Orthophosphavon Pb, Cd, Zn ist ausschließlich das Orthophosphation enthalten, in denen der Pyrophosphate liegt neben Orthophosphat- auch Pyrophosphation vor. Dagegen enthalten die Lösungen der abgeschreckten Pyrophosphate von Li, Na, K nur Pyrophosphation. Kationenfeldstärke und Kondensationsgrad des Pyrophosphates haben bestimmenden Einfluß auf die Beständigkeit des Phosphations. – Die abgeschreckten Schmelzen der Orthophosphate von Pb, Cd, Zn sind kristallin, die der Alkalipyrophosphate ebenfalls. Dagegen sind abgeschreckte Pyrophosphate von Pb, Cd, Zn, Bi teils glasig, teils kristallin oder Mischphasen. Mit steigender Kationsfeldstärke nimmt bei den Pyrophosphaten die Neigung zur glasigen Erstarrung und zur Ausbildung von Mischphasen zu.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Paetsch, H. H. u. A. Dietzel (Max-Planck-Institut für Silikatforschung, Würzburg). **Untersuchungen über das System PbO-SiO_2-P_2O_5.** (Glastechn. Ber. **29**, 345–356, 1956.)

Mit thermischen, mikroskopischen und röntgenographischen Methoden wurde die PbO-reiche Ecke des Systems untersucht. Dieses Teilsystem ist gekennzeichnet durch ein weites Entmischungsgebiet und durch Auftreten der ternären Verbindung 5 $PbO \cdot P_2O_5 \cdot SiO_2$, mit Schmelzpunkt 1016°. Eine weitere ternäre Verbindung 16 $PbO \cdot P_2O_5 \cdot SiO_2$ scheint sich erst unterhalb der Liquidustemperatur zu bilden. Ein Vergleich der Systeme $PbO/SiO_2/P_2O_5$ und $CaO/SiO_2/P_2O_5$ mit solchen mit B_2O_3 an Stelle von P_2O_5 führt durch Betrachtung der Koordinations-, Bindungs- und Feldstärkenverhältnisse zu dem Schluß, daß nur solche Glasoxyde miteinander „verträglich" sind, d. h. homogene Schmelzen bilden, die einen ähnlichen Bindungscharakter haben.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

15. Metallforschung

Wassermann, G.-Clausthal-Zellerfeld und R. Weber-Frankfurt a. M., **Pulvermetallurgisch hergestellte Werkstoffe auf Aluminiumbasis.** (Z. Metallkde **47**, 74, 1956.) (4 S.)

Berichtet wird über Arbeiten zur Entwicklung von pulvermetallurgisch hergestellten Werkstoffen auf Aluminiumbasis. Für die Eigenschaften derartiger Werkstoffe sind vor allem die Verarbeitungsverfahren wesentlich, die durch die Anwendung hoher Temperaturen gekennzeichnet sind. Näher besprochen wird die Verarbeitung von Aluminiumsinterwerkstoffen durch Strangpressen, Gesenkschmieden und Fließpressen. Hierbei findet zugleich mit der Verformung des Materials eine weitgehende Sinterung statt.

Weiterhin werden Möglichkeiten aufgezeigt, Legierungen des Aluminiums herzustellen. Beispielsweise ist es möglich, zur Herstellung von Kolben ein Material mit hohem Siliziumgehalt auf pulvermetallurgischem Wege zu erhalten.

F. Peters (Hagen/W.)

Roth, W. und M. Schippers-Bonn. **Über die Gußtextur von Aluminiumblöcken und ihre Beeinflussung.** (Z. Metallkde **47**, 78, 1956.) (7 S.)

Das Gußgefüge von Aluminiumblöcken ist außer von der Zusammensetzung der Legierung von dem Bewegungszustand der Schmelze und dem Temperaturverlauf während der Erstarrung abhängig. Je nach Art dieser Faktoren bilden sich Globulite, Stengelkristalle oder Fiederkristalle. Globulite, die

sonst bei langsamer, ungerichteter Erstarrung entstehen, können durch Einbringen von genügend Keimen bei gerichteter, rascher Erstarrung erzeugt werden. Die bei gerichteter, rascher Erstarrung mit ihrer Längsachse dem Wärmefluß entgegenwachsenden Stengelkristalle werden durch eine Bewegung der erstarrenden Schmelze aus ihrer Wachstumsrichtung abgelenkt.

Fiederkristalle sind lamellenartig aneinandergereihte Zwillingskristalle. Sie wachsen bevorzugt in Richtung des Wärmeflusses bei genügend hohem Temperaturgefälle der erstarrenden Schmelze und bei Ruhe. Tiefe Gießtemperaturen, genügend Keime und eine geeignete Metallverteilung in der Gießform sichern auch beim „Wasserguß" ein feinkörniges, texturloses Gefüge.

F. Peters (Hagen/W.)

Knacke, O. und R. Schmolke (Berlin). **Über die Verdampfung sehr dünner Kupfer- und Silberschichten.** (Z. Metallkde. **47**, 22, 1956.) (2½ S.)

Bei der Verdampfung von Kupfer- und Silberschichten auf Wolframunterlage wurde eine übernormale Geschwindigkeit der Verflüchtigung beobachtet. Zusammenhängende Kupfer- und Silberschichten unter 0,1 bis 0,2 μ Dicke sind auf Wolframunterlage bei Temperaturen über 942 bzw. 775° nicht existenzfähig. Zusammenhängende Schichten zerfallen schlagartig unter Bildung von Löchern und lagern sich zu zahlreichen sehr kleinen Kristallen um. Goldschichten zerfallen ebenfalls, aber langsamer als Kupfer- und Silberschichten.

F. Peters (Hagen/W.)

Keil, A. (Pforzheim). **Zundererscheinungen an Sinterwerkstoffen auf Silberbasis.** (Z. Metallkde. **47**, 243, 1956.) (3¾ S.)

Die Verwendung von Karbiden (Bor-, Molybdän-, Tantal-, Titan-, Wolfram-, Zirconkarbid) und Boriden (Molybdän-, Tantal-, Wolfram-, Zirconborid) als abbrandfeste Komponenten in Silber-Sinterwerkstoffen für Kontaktzwecke bietet gegenüber den reinen Metallen Molybdän und Wolfram keine Vorteile hinsichtlich des Zunderverhaltens. Silber-Rhenium stellt an sich einen zweckmäßigen Kontaktwerkstoff dar, erreicht jedoch nicht die Abbrandfestigkeit des billigeren Silber-Nickels.

F. Peters (Hagen/W.)

Keßler, H. und H. Winterstein. **Einfluß unterschiedlicher Feinheit neuer Kornfeinungspräparate auf verschiedene Eigenschaften von GAlSi-Legierungen.** (Z. Metallkde **47**, 97, 1956.) (4¾ S.)

Nach Durchführung eines sehr wirksamen und wirtschaftlichen Kornfeinungsverfahrens bei übereutektischen GAlSi-Legierungen werden verschiedene Eigenschaften untersucht, die durch maximale Kornfeinung beeinflußt werden können. Es stellte sich heraus, daß durch Auswahl der Mischung und durch besonders feine Vermahlung des Kornfeinungspräparates eine gleichmäßige, feinkörnige Verteilung der primären Siliziumkristalle im Gefüge möglich ist, und daß gleichzeitig auch das Mischkristallgefüge um die primären Siliziumkristalle herum verfeinert werden kann.

Die Festigkeits- und Oberflächeneigenschaften von übereutektischen GAlSi-Legierungen werden durch die Kornfeinung günstig beeinflußt, wobei eine Abhängigkeit von der Korngröße des Feinungsmittels in der Weise besteht, daß der Kornfeinungseffekt mit wachsender Feinkörnigkeit des Reaktionsgemisches ansteigt. Bei untereutektischen und eutektischen GAlSi-Legierungen kann die oft durch Zugabe von Natrium hervorgerufene Überveredelung gesteuert werden, wobei auch hier eine Kornfeinung des Mischkristallgefüges erreicht wird.

F. Peters (Hagen/W.)

Bergmann, L.-Wetzlar. **Die physikalischen Grundlagen der Ultraschallanwendung.** (Metalloberfläche **X 10**, 225, 1956.) (4½ S.)

Als Einleitung einer Aufsatzreihe über die Anwendung von Ultraschall in der Galvanotechnik, veröffentlicht in Metalloberfläche 10, Heft 8, 1956, werden die wichtigsten Eigenschaften des Ultraschalls in anschaulicher Weise dargestellt.

F. Peters (Hagen/W.)

Roll, A.-Stuttgart. **Über die Wirkung von Ultraschall auf die elektrolytische Abscheidung von Metallen.** (Metalloberfläche **10**, 230, 1956.) (3½ S.)

Kurz zusammengefaßt wird über die Einwirkung von Ultraschall auf die Elektroplattierung berichtet. Insbesondere wird auf die Stromausbeute an Nickel bei verschiedenen Schallintensitäten, verschiedenen Schallfrequenzen und das Abscheidungspotential von Nickel bei verschiedener Schallintensität eingegangen.

F. Peters (Hagen/W.)

Reininger, H. (Bad Schandau) **Flammgespritzte nichtmetallische Überzüge.** (Werkstoffe u. Korrosion **7**, 373, 1956.) (11 S.)

Für das Flammspritzen von nichtmetallischen, besonders von Kunststoffüberzügen geeignete Spritzgeräte und Spritzverfahren werden beschrieben. Die nach dem gegenwärtigen Entwicklungsstand des Flammspritzverfahrens gebräuchlichen Werkstoffe werden unter Erörterung ihrer Vor- und Nachteile sowie von besonderen Eigenschaften besprochen. Die Spritzpulver werden nach verschiedenen Verfahren hergestellt, die im einzelnen angegeben sind. Die Haftgrundvorbereitung erfordert ebenso wie der Spritzvorgang selbst besondere Maßnahmen, die näher beschrieben werden. Schließlich wird an Hand von Beispielen gezeigt, in welchen Fällen sich das Flammspritzen nichtmetallischer Schutzschichten bewährt bzw. nicht bewährt hat.

F. Peters (Hagen/W.)

Scheil, E. (Stuttgart). **Über Impfen und Impfstoffe in Metallschmelzen.** (Gießerei **43**, 33, 1956.) (7½ S.)

Die Begriffe des Impfens und der Vergiftung der Impfstoffe werden erläutert. In kurzen Zügen wird die Beckersche Theorie der spontanen Keimbildung in einer mathematisch stark vereinfachten Form dargelegt.

Aufgrund dieser Theorie wurde dann die Impfwirkung auf die Herabsetzung der Keimbildungsarbeit an heterogenen in der Schmelze suspendierten Teilchen zurückgeführt. Da der sich bildende Kristall auf das Impfteilchen aufwachsen muß, sind die Erscheinungen beim Aufwachsen für das Impfproblem grundlegend. Bei der experimentellen Untersuchung der Impfwirkung muß außer der Kornverfeinerung als Kennzeichen der Impfwirkung auch noch die Unterkühlung gemessen werden. Die Bedingungen für die Impfwirkung sich primär aus der Schmelze abscheidender Kristallarten auf die Keimbildung der Grundmasse werden aus dem binären oder thernären Zustandsschaubild abgeleitet. Bei richtiger Wahl der Konzentrationen ist nicht nur in peritektischen, sondern auch in

utektischen Systemen eine Impfwirkung möglich. Wahrscheinlich sind die gegensätzlichen Beobachtungen der Impfwirkung des Titans auf das Vorhandensein verschiedener Impfteilchen zurückzuführen. Die mit der Überhitzung der Schmelze zu beobachtende Abnahme des Keimbildungsvermögens wird als Aufschmelzen von Impfstoffen gedeutet. Für eine technische Verwendung werden verschiedene Möglichkeiten des Impfens aufgezeigt.
F. Peters (Hagen/W.)

Gollmick, H. J. und K. Tesser-Frankfurt a. M., **Reinigung mit Ultraschall unter Verwendung magnetostriktiver Schwinger.** (Metalloberfläche **10**, B33, 1956.) (4 S.)

Für die Reinigungswirkung des Ultraschalls niedriger Frequenzen (20 kHz) ist das Auftreten von Kavitation wesentlich, das an einem stehenden Ultraschallfeld demonstriert wird. Dadurch entstehen hohe Momentandrucke, und außerdem sorgt die Kavitation dafür, daß höhere Frequenzen auftreten. Ein Vorteil der zur Erzeugung des Ultraschalls verwendeten Nickelschwinger ist ihre schallabstrahlende Fläche und ihre trotz der Kavitation geringe Abnützung. Reinigungsanlagen mit magnetostriktiven Schwingern haben sich im Dauerbetrieb gut bewährt. F. Peters (Hagen/W.)

Späth, W.-Lustadt/Pfalz. **Zum Dauerstandverhalten der Werkstoffe.** (Werkstoffe u. Korrosion **6**, 473, 1955). (5 S.)

Zunächst werden einige physikalische Elementarvorgänge besprochen, die im Innern plastisch verformter Werkstoffe angenommen werden. An Hand von Modellversuchen wird dann die Auswirkung dieser Elementarvorgänge auf das Verhalten von plastisch verformten Metallen besprochen. Schließlich wird der Versuch unternommen, die verschiedenen Formen des Kriechens der Metalle zu deuten. F. Peters (Hagen/W.)

Keil, A.-Pforzheim. **Über die Benetzungsfähigkeit von Loten.** (Z. Metallkde **47**, 491, 1956.) (3 S.)

Die Gruppe der Weichlote besitzt einen Schmelzpunkt zwischen 90 und 400° C. Hartlote mit befriedigenden mechanischen Eigenschaften können nur mit Schmelzpunkten oberhalb 600° C hergestellt werden. Die Benetzung der festen Metallfläche wird durch Grenzflächenreaktionen mit dem flüssigen Lot erleichtert. Die Benetzung von keramischen Stoffen durch flüssige Metalle ist ebenso möglich, wenn Diffusions-, Oxydations- oder Reduktionsvorgänge zwischen Keramik und Metall verlaufen können. F. Peters (Hagen/W.)

16. Schmiermittel und Brennstoffe

Schneider, B.-Düsseldorf. **Das Verhalten der mineralischen Anteile der Steinkohle bei der Verbrennung.** (Glückauf **92**, 895, 1956.) (10¼ S.)

Mit der Verflüchtigung des in der Steinkohle enthaltenen SiO_2 als SiO ist eine der Reaktionen gefunden, die zu den Verschmutzungen von Kesselheizflächen führen können. Elektronenmikroskopische Untersuchungen an Kesselansätzen zeigten, daß sich die innerste, helle, ziemlich homogene Schicht merklich aus kugelig geformten SiO_2-Teilchen zusammensetzt. Die Entstehungsweise der Teilchen ist in der vorliegenden Arbeit geklärt.

Aus den Untersuchungen ergibt sich weiterhin, daß das Verhalten der in der Kohle eingelagerten Minerale sehr stark von der Aufheizungsgeschwindigkeit abhängt. Aus dem Grunde müssen die Untersuchungen hinsichtlich des Feuerungsverhaltens der Kesselkohle den Aufheizungsgeschwindigkeiten im Kesselbetrieb angepaßt sein.

Eine wesentliche Rolle bei diesen Untersuchungen spielt die Bestimmung der Bildungstemperatur der SiO_2-Nebel, die stark von der Zusammensetzung des Mineralgehaltes der Kohle abhängt.

Enthält eine Kohle neben Tonmineralien nur Kalkspat, so setzt die SiO_2-Nebelbildung erst bei ca. 1650° C ein. Die Bildungstemperatur der SiO_2-Nebel liegt dagegen bei stärker pyrithaltigen Kohlen ca. 100° C tiefer. Soll eine SiO_2-Verdampfung soweit wie möglich vermieden werden, so muß die Feuerraumtemperatur unter der Bildungstemperatur der SiO_2-Nebel liegen. Außerdem kann die SiO_2-Nebelbildung dadurch weitgehend eingeschränkt werden, daß die Verweilzeit des Brennstoffes im Feuerraum möglichst kurz gehalten wird.
F. Peters (Hagen/W.)

Mayer, F. W. (Bochum). **Eigenschaften und Verhalten von Schwertrüben in Kohlenwäschen und ihre Überwachung durch Kenngrößen.** (Glückauf **91**, 1031, 1955.) (9 S.)

Die für den Aufbereitungsbetrieb wichtigen Kenngrößen einer Suspension sind das Litergewicht, der Feststoffgehalt, der Feststoffvolumenanteil, das spez. Gewicht des Feststoffes und der Feststoffgewichtsanteil. Hiervon müssen stets zwei gegeben sein, um eine dritte berechnen zu können. Insgesamt lassen sich 48 Formeln für die Beziehung zwischen diesen Größen aufstellen, die auch in einem Diagramm dargestellt werden können, das außerdem noch die graphische Bestimmung der Eigenschaften der Trübemischungen ermöglicht.

Zur unmittelbaren Betriebsüberwachung benötigt man jedoch nur drei Formeln, die auf der Abhängigkeit zwischen Trübewichte und Feststoffgehalt beruhen. Die Untersuchung der Änderung dieser Beziehung durch Abrieb in einer Trübe bei der notwendigen Aufrechterhaltung der Trübewichte ergibt, daß Feststoffgehalt und Feststoffvolumenanteil linear mit zunehmendem Abriebfeststoffgehalt abnimmt.

Der Zusammenhang zwischen Feststoffvolumenanteil und der Konsistenz einer Trübe wird an Hand eines Modellbildes erläutert. Ein einfaches Gerät, dem physikalisch die von der Konsistenz abhängige Reichweite eines in gleichbleibender Höhe austretenden Trübestrahles zugrunde liegt, ermöglicht es, den kritischen Feststoffvolumenanteil festzustellen, von dem an die Konsistenz mit zunehmendem Feststoffgehalt sprunghaft ansteigt.
F. Peters (Hagen/W.)

19. Industrielle Verfahrenstechnik

Flasskamp, W.-Stierstadt (Taunus), **Verfahren zur Herstellung von Ruß.** (Techn. Mitteilungen **49**, 329, 1956.) (8½ S.)

Nach einem kurzen Überblick über die Geschichte der Rußerzeugung und ihre technische und wirtschaftliche Bedeutung werden die verschiedenen Herstellungsverfahren ausdrücklich beschrieben. Ausgehend von der in Amerika auf Basis Erdgas als Rohstoff eingeleiteten großtechnischen Entwicklung der Rußherstellung wird der Aufstieg in den letzten 20 Jahren in Deutschland unter Verwendung einheimischer Ausgangsmaterialien geschildert.
F. Peters (Hagen/W.)

Hofmann, F.-Schaffhausen (Schweiz), **Untersuchungen über den Einfluß der Körnung auf die Verdichtungsfähigkeit und das betriebliche Verhalten von Gießereisanden.** (Gießerei **43**, 105, 1955.) (4 S.)

Aus 15 verschiedenartig gekörnten reinen Quarzsanden wurden mit je 5% des gleichen Bentonits Prüfmischungen mit steigendem Wassergehalt bei sonst gleichen Bedingungen hergestellt. Die graphisch auf den formgerechten Wassergehalt interpolierten Eigenschaften wurden in Abhängigkeit von der mittleren Korngröße verglichen.

Folgende charakteristischen Eigenschaften wurden festgestellt: Mit zunehmender Korngröße steigt die Packungsdichte bei steigender Verdichtungsarbeit. Die Gasdurchlässigkeit hängt in erster Linie von der mittleren Porenbreite des Sandes, nicht von der absoluten Porosität ab. Grobe Sande erreichen sehr schnell eine hohe Packungsdichte, während sich feine Sande bei gleicher Verdichtung noch stärker weiter verdichten lassen. Bei feinen Sanden ist deshalb die Auffangmöglichkeit für die sehr starke und rasche Wärmeexpansion der Quarzkörner günstiger als bei groben Sanden. Die Expansionseigenschaften von Quarzsanden werden durch Abbildungen belegt.

F. Peters (Hagen/W.)

Solbach, W. (Lübeck). **Neue Wege zur Verbesserung der mechanischen Staubabscheidung I und II.** (Tonind.-Z. **80**, 38–41, 298–303, 1956.)

Stark vereinfachende Annahmen über die Strömungsvorgänge und das Staubverhalten in Zyklonabscheidern lassen gewisse Voraussagen über die zu erwartenden Wirkungsgrade und Druckverluste zu. Aus einem Vergleich der grundsätzlichen Arbeitsweisen von elektrischer und mechanischer Staubabscheidung läßt sich vermuten, daß die bisher wenig beachteten Faktoren, wie dreidimensionale Gasströmung, Reaktionszeit, Anfangslage und Agglomerationszustand, einen wesentlichen Einfluß haben. Das gilt vor allem für die Zyklonabscheider, deren Unterlegenheit den Elektrofiltern gegenüber kaum zu erklären ist, da die wirksamen Trennkräfte der Zyklone oft wesentlich größer zu sein scheinen als die elektrostatischen. Unter Berücksichtigung der oben genannten Faktoren wird ein Axialcyklon mit doppeltem Tauchrohr zur Absaugung eines Teilgasstromes aus dem Staubfallraum berechnet und entwickelt, bei dem der Gesamtabscheidungsgrad von 93,1% beträchtlich über dem ohne Absaugung (79,6%) liegt. Während der nach dem bisher üblichen „Grenzkornverfahren" berechnete Entstaubungsgrad stets über den tatsächlich erreichten Werten liegt, stimmen die nach dem neuen Verfahren berechneten Entstaubungsgrade bei geeigneter Reaktionszeit mit den Versuchsergebnissen genau überein.

F. Gruner (Mettlach/Saar)

Heinrich, R. F. (Cheadle, Cheshire/England). **Spezielle Anwendungen der elektrischen Gasreinigung.** (Z-VDI. **98**, 1633, 1956.) (6 S.)

Zum Verhindern der lästigen und oft auch gesundheitsschädlichen Verbreitung von Staub und Rauch im Gelände der Umgebung industrieller Werke hat sich die elektrische Gasreinigung als sehr wirksam erwiesen. Beispiele der Anwendungen von Elektrofiltern in der chemischen und der stahlerzeugenden Industrie sowie in Gießereien zeigen, daß es in vielen Fällen kein Problem mehr ist, den entstehenden Staub bzw. Rauch zu beseitigen.

F. Peters (Hagen W.)

20. Sonstiges

Schulte, K. (Essen). **Der Stand der Staub- und Silikosebekämpfung im westdeutschen Steinkohlenbergbau im Jahre 1956.** (Glückauf **92**, 1033, 1956.) (16 S.)

Berichtet wird über die betrieblichen Maßnahmen zur Staub- und Silikosebekämpfung im Ruhrbergbau. Im einzelnen werden der Stand der betrieblichen Staubmessungen und Entwicklungsarbeiten in der Staubmeßtechnik, die sich auf eine Weiterentwicklung der Geräte und der Verfahren zur Untersuchung von Staub auf seinen Gehalt an verschiedenen Mineralien und auf seine Korngrößenzusammensetzung erstrecken, besprochen. Es folgt eine Schilderung von Untersuchungen über die Wirkung der Staubkomponenten. Weiterhin werden Untersuchungen über die Staubverhältnisse in den Betrieben auf Grund der statistischen Auswertung einer großen Zahl von Staubmessungen und die im Ruhrbergbau zur Beurteilung von Staubmeßergebnissen angewandten Staubbelastungsstufen, die auf einer statistischen Auswertung beruhen, erläutert. Eine Beschreibung des Standes der Maßnahmen zur Staubbekämpfung und der Erfahrungen bei den einzelnen Verfahren, sowie der Entwicklungsarbeiten auf diesem Gebiet wird durch einen Bericht über die organisatorischen Maßnahmen abgeschlossen, die im Betrieb zur Staub- und Silikosebekämpfung getroffen werden.

F. Peters (Hagen/W.)

Brauer, E., G. Langhammer u. H. Staude-Leipzig. **Über das Auftreten von Semichinon bei der Adsorption von Chinon am belichteten Silberbromid.** (Naturwiss. **43**, 419, 1956.) (3/8 S.)

Weiterer Ausbau der Hypothese Staudes, nach welcher Oxydationsprodukte des Entwicklers am latenten Bild, wie dem belichteten Bromsilber, adsorbiert werden. Dabei muß adsorbiertes Chinon in den semi-chinoiden Zustand übergehen, wie die geschilderten paramagnetischen Messungen mit hinsichtlich Chinoin 0,1%igen Versuchssolen beweisen.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Berichtigung

zur Arbeit

Finely Divided Solids as Emulsifiers, Part III

Emulsions Stabilised by Miscellaneous Solids

By L. N. Mukerjee and S. N. Srivastava

Kolloid-Z. **150**, 144 (1957)

Die Zeile: *With 2 tables* muß richtig lauten:

With 1 figure and 2 tables

Für die Schriftleitung verantwortlich: Für Originalarbeiten Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn und für Referate und Berichte Prof. Dr. Joachim Stauff, Frankfurt/M.
Anzeigenverwaltung: Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West, Georg-Speyer-Straße 76
Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35
Satz und Druck: Ifi-Druck, Werk- und Kunstdruck-GmbH., Mainz

Mitarbeiter-Bedingungen:

Manuskript von **Originalbeiträgen** und **wissenschaftlichen Kurzberichten** sind zu senden an:
Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn, Calvinstr. 14.
Berichte, Sammelreferate und **Referate** an:
Prof. Dr. J. Stauff, Bad Soden (Taunus), Waldstr. 25a.
Patentberichte an:
Prof. Dr. Dr. J. Reitstötter, München 15, Pettenkoferstr. 21.
Rezensionsexemplare und **sonstige redaktionelle und geschäftliche Mitteilungen** an:
Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35.

Der Eingang der Manuskripte wird umgehend bestätigt. Ihr Inhalt muß — außer im Fall der Berichte — unveröffentlicht sein. Die Verantwortung für den Inhalt tragen die Autoren selbst.
Eine Honorierung findet nicht statt, außer bei angeforderten Sammelreferaten und Tagungsberichten.
75 Sonderdrucke erhalten die Autoren frei, weitere Exemplare auf ausdrücklichen Wunsch gegen Berechnung.
Die Manuskripte müssen leserlich und einseitig mit Schreibmaschine abgefaßt sein. In Fällen, bei denen zur Vermeidung langer Korrekturfristen (Übersee) die Korrektur von der Redaktion erledigt werden soll, ist zweckmäßigerweise das Manuskript im Doppel einzusenden. Eine kurze Zusammenfassung ist anzufügen. Abbildungen sind mit Legenden zu versehen und als klischierfähige Zeichnungen einzureichen, in denen die Beschriftung mit weichem Bleistift eingetragen ist. Formeln bitte deutlich schreiben, insbesondere griechische Buchstaben und Indices. Die Zahl der Abbildungen und Tabellen ist auf das unbedingt Notwendige zu beschränken.
Nicht diesen Bedingungen entsprechende Manuskripte werden zurückgesandt.
Für Literaturangaben gelten die üblichen Regeln. Literaturverzeichnis ist am Schluß zusammenzufassen.
Wissenschaftliche Kurzberichte (Umfang bis zu 2 Schreibmaschinenseiten) erscheinen im allgemeinen innerhalb eines Monats.
Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor. Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, Photokopien, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme u. ä. von der Zeitschrift, von einzelnen Beiträgen, oder von Teilen daraus anzufertigen. Die Kosten für nachträgliche Autorenkorrekturen erreichen häufig ein für den Verlag untragbares Maß. Autorenkorrekturen-Kosten können daher nur bis zu einem Betrag von 10% der gesamten Satzkosten vom Verlag getragen werden. Darüber hinaus entstehende Autorenkorrekturen werden dem Autor in Rechnung gestellt.

Geschäftliche Bedingungen:

Die Kolloid-Zeitschrift erscheint monatlich in 1 Heft zu 96 Druckseiten, 2 Hefte bilden einen Band. Preis des Bandes DM 24,—. Jährlich erscheinen 6 Bände. Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung. Die Zeitschrift wird automatisch zur Fortsetzung weiter geliefert, sofern nicht vier Wochen vor Schluß des Berechnungszeitraumes eine Abbestellung vorliegt. Die Zeitschrift ist durch alle Buchhandlungen des In- und Auslandes sowie durch den Verlag zu beziehen. — Alle geschäftlichen Mitteilungen werden an den **Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35,** Telefon 2966, erbeten. Schriftverkehr betr. Anzeigen ist direkt mit der **Anzeigenverwaltung Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West,** Georg-Speyer-Straße 76, Fernruf 775036 (Postscheckkonto Frankfurt a. M. 19383) zu führen.

Zahlungen für den Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, können auf nachstehende Konten geleistet werden: Postscheckkonto Frankfurt/M. Nr. 95697, Süddeutsche Bank Darmstadt Nr. 46626

Abkürzung des Titels dieser Zeitschrift für Literaturnachweise: Kolloid-Z.

ED IN STACKS
APR 2 8 1958

Demnächst erscheint:

DIFFUSION

Methoden der Messung und Auswertung

Von Prof. Dr. **W. Jost,**
Direktor des Universitäts-Institutes für Physikalische Chemie Göttingen

(Fortschritte der physikalischen Chemie, Band 1)

Etwa VIII, 120 Seiten mit 52 Abbildungen. 1957. Kart. ca. DM 14,—

Aus dem Inhalt: Grundgesetze der Diffusion — Diffusion in festen Stoffen (Ionenkristalle, Metalle, Gase in festen Körpern) — Diffusion in Flüssigkeiten — Diffusion in Gasen — Thermodiffusion.

Diffusionsvorgänge spielen in Forschung und Technik und bei Naturvorgängen an vielen Stellen eine mehr oder weniger bedeutsame Rolle. Ihre Untersuchung, besonders auf dem Gebiet der Festkörper, hat in den letzten Jahrzehnten ständig größeren Umfang angenommen. Das vorliegende Buch befaßt sich weniger mit der Diskussion von Ergebnissen und zugrunde liegender Mechanismen, obwohl es auch hierfür einen Zugang weisen will.

Im Vordergrund steht vielmehr die Meßmethodik und die Technik der Auswertung von Versuchen. Vollständigkeit konnte in Anbetracht des sich ständig erweiternden Gebietes nicht angestrebt werden, jedoch wurde versucht, durch Berücksichtigung der Literatur bis 1956 dem Leser Zugang zu allen ihn möglicherweise interessierenden Problemen zu erleichtern.

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

TEMPERATURSTRAHLUNG

Von **Dr. Werner Pepperhoff**
Mannesmann-Forschungsinstitut Duisburg-Huckingen

(Wissenschaftliche Forschungsberichte, Band 65)

XI, 281 Seiten mit 166 Abb. 1956. Brosch. DM 37,50; Ganzln. DM 39,50

Das Buch behandelt im wesentlichen die Zusammenhänge zwischen Energie, Temperatur und Wellenlänge der Strahlung. Aufbauend auf den festen Grundlagen der Thermodynamik führen die allgemeinen Gesetze der Temperaturstrahlung im Verein mit den Kenntnissen der Strahlungseigenschaften der Materie, die ausführlich behandelt werden, zu zahlreichen wissenschaftlichen und technischen Anwendungsmöglichkeiten, wie etwa in der optischen Pyrometrie, den Strahlungsvorgängen der Wärme- und Kältetechnik, im Ofenbau usw. So wendet sich das Buch in erster Linie an die Wissenschaftler und Techniker, die – ohne spezielle Ausbildung in der Strahlungslehre – sich umfassend über die Erkenntnisse unterrichten wollen, die die physikalische Forschung auf dem Gebiet der Temperaturstrahlung erarbeitet hat.

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT